

# UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

## FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

### INCAPE



Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral, para la obtención del grado académico de:

#### **Doctora en Química**

En el campo de: Catálisis heterogénea; Ciencia de materiales

**Título: “*Micro-reactores basados en películas microporosas funcionalizadas con nanopartículas*”**

Lugar de trabajo: Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica –  
Facultad de Ingeniería Química (UNL-CONICET)

**Autora: Lic. Rocío L. Papurello**

**Director: Dr. Juan M. Zamaro**

**Co-Director: Dr. Eduardo E. Miró**

**Miembros del Jurado de Tesis:**

**Dra. Griselda E. Narda**

**Dra. Ana G. Leyva**

**Dr. Ulises A. Sedran**

Año de presentación: 2018

# ÍNDICE

<b>Agradecimientos.....</b>	<b>5</b>
<b>Resumen.....</b>	<b>6</b>

## **CAPÍTULO 1**

<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>9</b>
1. Micro-reactores.....	10
1.1. Películas catalíticas en micro-reactores.....	12
2. Reacción de oxidación de CO .....	15
2.1. Oxidación de CO empleando micro-reactores.....	16
3. Metal-Organic-Frameworks (MOFs).....	17
3.1. Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs).....	19
3.2. Películas de ZIFs.....	21
3.3. MOF en catálisis.....	22
3.4. Aplicación catalítica de películas de MOF.....	25
4. Bibliografía.....	26

## **CAPÍTULO 2**

<b>PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES.....</b>	<b>33</b>
1. Materiales.....	34
1.1. Sustratos metálicos.....	34
1.2. Sustratos cerámicos.....	34
2. Metodologías.....	35
2.1. Acondicionamiento y limpieza del sustrato.....	35
2.2. Micro-plegado.....	35
2.3. Pretratamientos.....	36
2.4. Síntesis solvotérmica.....	37
3. Técnicas de caracterización.....	39

3.1.	Difracción de Rayos X (XRD).....	39
3.2.	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	41
3.3.	Análisis elemental de rayos X por sonda de electrones (EPMA).....	41
3.4.	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).....	42
3.5.	Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	44
3.6.	Microscopio de configuración estereoscópica. Esteromicroscopio	46
3.7.	Espectroscopia de absorción atómica (AAS) .....	46
3.8.	Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	46
4.	Ensayos catalíticos.....	47
4.1.	Impregnación con especies de activas /tratamiento de activación.	47
4.2.	Módulo micro-reactor.....	49
4.3.	Evaluaciones catalíticas.....	51
5.	Bibliografía.....	54

### **CAPÍTULO 3**

#### **CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DE ZIF-8 SOBRE SUSTRATOS BASADOS EN COBRE..... 55**

1.	Síntesis empleando N,N-Dimetilformamida (DMF) como solvente.....	56
1.1.	ZIF-8/Sustratos planos de latón.....	56
1.2.	ZIF-8/Sustrato planos de cobre.....	58
1.3.	ZIF-8/Sustratos planos no metálicos .....	59
2.	Síntesis empleando H <sub>2</sub> O como solvente.....	63
3.	Síntesis empleando metanol como solvente.....	65
4.	Interacciones entre sustrato, solvente y reactivos.....	70
5.	Composición superficial de las películas de ZIF-8/Cobre.....	73
6.	Estabilidad termo-mecánica de las películas .....	75
7.	Conclusiones parciales.....	78
8.	Bibliografía.....	80

## **CAPÍTULO 4**

MICRO-REACTORES BASADOS EN PELÍCULAS DE ZIF-8/COBRE.....	82
1. Conformación de los micro-canales.....	83
2. Crecimiento de películas de ZIF-8 en micro-canales .....	86
2.1. Análisis de alternativas de siembra.....	86
2.2. Crecimiento in situ de películas en micro-canales.....	88
3. Activación y ensayo catalítico de las películas de ZIF-8.....	94
4. Conclusiones Parciales.....	102
5. Bibliografía.....	104

## **CAPÍTULO 5**

ESTUDIO SUPERFICIAL Y ESTRUCTURAL DE PELÍCULAS DE Ag/ZIF-8/COBRE EMPLEADAS EN REACCIÓN.....	106
1. Estructura cristalina.....	107
2. Morfología superficial de los cristales.....	108
3. Estructura molecular de la película.....	109
4. Composición superficial de las películas.....	113
4.1. Análisis por XPS de cristales de ZIF-8.....	115
4.2. Análisis por XPS de películas de ZIF-8.....	117
5. Especies catalíticas en las películas Ag/ZIF-8/Cobre .....	122
6. Estabilidad en el tiempo de las películas bajo atmosfera de reacción.....	125
7. Conclusiones parciales.....	127
8. Bibliografía.....	128

## **CAPÍTULO 6**

MICRO-REACTORES DE Pt/ZIF-8/ALUMINIO.....	131
1. Estudios de pretratamientos del sustrato.....	132
1.1. Modificación estructural y química del sustrato.....	133
1.2. Reacciones del aluminio en medios básicos y ácidos.....	138



1.3. Análisis de la superficie por AFM.....	139
1.4. Análisis de la superficie por XPS.....	140
2. Desarrollo de películas de ZIF-8/Aluminio.....	142
3. Impregnación con platino y ensayos en un micro-reactor.....	144
3.1. Evaluaciones catalíticas .....	145
3.2. Estabilidad de las muestras luego de reacción.....	147
4. Conclusiones parciales.....	148
5. Bibliografía .....	149
 <b>CAPÍTULO 7</b>	
CONCLUSIONES FINALES.....	150
 PERSPECTIVAS FUTURAS.....	 153
 <b>ANEXO I</b> .....	 156
 <b>ANEXO II</b> .....	 164

# AGRADECIMIENTOS

Este trabajo de Tesis es un esfuerzo en el que directa e indirectamente colaboraron varias personas, opinando, corrigiendo, teniéndome paciencia, dándome ánimo, acompañándome en los momentos de crisis y en los momentos de felicidad.

En primer lugar, a mi Director de Tesis, Juan M. Zamaro por su valiosa dirección, su paciencia y apoyo diario cuya experiencia y dedicación permitieron que pueda desarrollar y finalizar la Tesis. A mi co-Director Eduardo Miró por sus aportes científicos y charlas productivas.

A la Facultad de Ingeniería Química y a la Universidad Nacional del Litoral por brindarme todo gratuitamente. Al CONICET y a la ANCYT por el apoyo económico.

A los investigadores miembros del grupo de fisicoquímica, que me contuvieron y aconsejaron, siempre presentes. A mis compañeros de laboratorio que me acompañaron a lo largo de estos años, por su respaldo, amistad, charlas y buenos momentos.

A mi familia, mi sostén principal, que no me dejaron sola en ningún momento y me dieron ánimo para que siga adelante. A mis amigos que de forma incondicional entendieron mis ausencias y mis malos momentos.

# RESUMEN

El objetivo global de esta Tesis es investigar el desarrollo de películas de nuevos materiales micro-porosos que puedan actuar como medios de dispersión de fases activas, para ser utilizados en reacciones catalíticas sólido-gas. En particular, se enfoca en el estudio de películas de un *Metal-Organic Framework* (MOF), que es un nuevo tipo de material, híbrido orgánico-inorgánico, de elevada superficie específica. Dentro de estos materiales, se toma uno como modelo de estudio, denominado ZIF-8 (MOF N° 8 de la familia de los *Zeolitic Imidazolate Frameworks*). Éste, es un MOF catalogado como “robusto”, en el sentido de su buena estabilidad térmica y química en comparación con materiales de su misma especie y que viene siendo intensamente estudiado en los últimos años. Además, para evaluar catalíticamente las películas sintetizadas, se desarrolla una metodología para obtener sustratos metálicos con micro-canales en los que luego se efectúan los crecimientos del MOF. También se desarrolla un módulo micro-reactor, en donde se ensayan las unidades con películas del MOF a modo de caracterización catalítica.

En el **Capítulo 1** se exponen las generalidades y los antecedentes más relevantes de la temática abordada en la Tesis. Dado que la investigación involucra el empleo de un módulo micro-reactor en la reacción de oxidación de CO a modo de ensayo test, se exponen en este Capítulo las cualidades de este tipo de dispositivos catalíticos y las características básicas de la reacción de ensayo. También, se presenta una descripción general de los MOFs, especialmente de los Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs) y más específicamente del material de estudio, el ZIF-8. Se exponen los antecedentes del empleo de éste y otros MOFs en catálisis, como también de la síntesis y utilización de películas de ZIF-8 en diferentes sustratos.

En el **Capítulo 2** se presentan los materiales empleados, como ser sustratos y reactivos de síntesis, y se describen los procedimientos experimentales de pretratamiento y modificación de sustratos, protocolos de síntesis de las películas, conformación de las unidades con micro-canales, desarrollo del módulo micro-reactor, introducción de fase activa y ensayos catalíticos. También, se indican y describen

brevemente todas las técnicas de caracterización utilizadas para analizar las películas y cristales de ZIF-8 en las diferentes etapas de estudio, desde la síntesis y el análisis de su estabilidad hasta las modificaciones en reacción.

En el **Capítulo 3** se presentan los resultados de los estudios sobre la formación de películas de ZIF-8 mediante síntesis solvotérmica. Este es el primer reto para obtener conocimientos que permitan extrapolar su obtención en diversos sustratos, en especial aquellos de interés en esta Tesis que son de naturaleza metálica. Se discuten los efectos de diversas variables de síntesis (temperaturas, tiempos, reactivos, solventes y aditivos), observando cómo influyen en el crecimiento de las películas y determinando las condiciones óptimas para lograr películas delgadas, homogéneas y adherentes. Se analiza el crecimiento del MOF en sustratos de naturaleza cerámica y metálica, con la finalidad de comprender las interacciones sustrato-solvente y reactivos. Finalmente, este Capítulo se enfoca en el crecimiento de películas de ZIF-8 sobre láminas de cobre, analizando la estabilidad termomecánica de las mismas.

En el **Capítulo 4**, se exponen los resultados obtenidos sobre películas de ZIF-8 desarrolladas en unidades con micro-canales, con la hipótesis de su utilización en una reacción catalítica sólido-gas. Se analiza la conformación de los sustratos con micro-canales mediante un procedimiento simple y luego se discute un punto limitante que es la síntesis de las películas en dichos micro-canales. Se presentan los resultados de síntesis de las películas junto con su caracterización fisicoquímica, analizando el proceso de crecimiento. Posteriormente, se estudia su activación y se desarrolla y pone a punto un módulo micro-reactor, con el cual se evalúa el desempeño catalítico de micro-reactores basados en películas de Ag/ZIF-8/Cobre. La intención es obtener información del comportamiento catalítico de este sistema, analizando la potencialidad de las películas de MOF como soporte catalítico. Para esto, se seleccionó la oxidación de CO como ensayo modelo, dado que además de ser una reacción simple es altamente exotérmica y tiene una fuerte connotación en catálisis medioambiental.

En el **Capítulo 5** se efectúa un análisis del comportamiento y estabilidad en el tiempo de las películas de Ag/ZIF-8/Cobre frente a la atmósfera de reacción, como así también a los efectos del tratamiento de activación. Los estudios comprenden una caracterización estructural (XRD) y morfológica (SEM), como así también espectroscópica de las películas, tanto en relación a la estructura de enlace del MOF

(DRIFT) como a la naturaleza química de su superficie (XPS). En particular se efectúa un exhaustivo análisis de caracterización por XPS de las películas recién sintetizadas y luego del proceso de activación. Se presentan evidencias de la naturaleza fisicoquímica de la superficie de los cristales de ZIF-8 y de los cambios asociados con los procesos de activación y empleo en reacción. Además, se estudian las posibles especies con actividad catalítica y la evolución de éstas en reacción.

En el **Capítulo 6** se presentan los estudios efectuados sobre el crecimiento de películas de ZIF-8 en sustratos de aluminio con micro-canales, dado que éste es otro sustrato de gran interés tecnológico y apropiado para emplear en reacciones altamente exotérmicas. Se analiza la síntesis directa del MOF en sustratos sometidos a pretratamientos con la finalidad de promocionar el proceso de crecimiento del MOF. Se estudian los cambios fisicoquímicos del sustrato, como ser su modificación estructural y química, que permiten obtener crecimientos de películas continuas y uniformes de ZIF-8. Posteriormente, éstas se activan con precursores de Pt para obtener sistemas Pt/ZIF-8/Aluminio, que finalmente se ensayan en un micro-reactor. Se generan sistemas con diferentes cargas de metal y procedimientos de reducción, analizando la efectividad de la película del MOF soportada en este sustrato como medio de dispersión de la fase activa y la integridad estructural luego de reacción.

En el **Capítulo 7** se exponen las conclusiones globales de la Tesis, teniendo en cuenta los resultados y conclusiones parciales obtenidas en cada instancia del estudio. Se discuten los resultados más relevantes sobre las variables preparativas y de síntesis de películas de ZIF-8 en sustratos de cobre y aluminio, su optimización en sustratos con micro-canales, las cualidades de estas películas como soportes de fases activa empleando un micro-reactor y su comportamiento fisicoquímico en reacción. Se concluye sobre la hipótesis planteada, en cuanto a la potencialidad del empleo de MOFs en forma de películas en una reacción catalítica sólido-gas, su utilización en micro-reactores y las ventajas-desventajas de estos materiales. Finalmente, se plantean los puntos más intrigantes o interesantes para continuar investigando, como así también otros aspectos que no pudieron ser alcanzados por la Tesis y que puedan aportar al desarrollo de películas de MOFs en ésta u otro tipo de aplicación.

# CAPITULO 1

## Introducción

*En esta Tesis se estudia el crecimiento de películas de una red metal-orgánica con el propósito de analizar su potencial empleo en aplicaciones catalíticas sólido-gas. La base del estudio llevado a cabo implicó abordar varios aspectos simultáneos, como ser la tecnología catalítica de micro-reactores, la reacción de oxidación de monóxido de carbono utilizada como test catalítico, la investigación de cualidades de estos nuevos materiales porosos como son las redes metal-orgánicas (Metal-Organic Frameworks o MOFs) y dentro de éstas la singular familia de las redes de imidazolatos zeolíticos (Zeolitic Imidazolate Frameworks o ZIFs). Además, se analizan aspectos sintéticos relacionados con la formación de películas de estos materiales sobre sustratos de diversa naturaleza. Por lo tanto, a continuación se presentan los antecedentes generales más relevantes de cada uno de dichos aspectos.*

---

## 1. Micro-reactores

La tecnología de micro-reactores catalíticos es considerada como una estrategia clave para el desarrollo económico ya que permite menores costos, teniendo a su vez un impacto ecológico al posibilitar un desarrollo sustentable y ahorro de recursos naturales. La miniaturización de los catalizadores estructurados permite efectuar reacciones con un dispositivo que necesita menor espacio, materiales y energía y con menor tiempo de respuesta. Los micro-reactores se definen como sistemas de reacción miniaturizados fabricados, en la mayoría de los casos, mediante métodos de micro-tecnología e ingeniería de precisión [1]. Son sistemas con una estructura de canales bien definida, con un diámetro interno en el intervalo de 10 a 500  $\mu\text{m}$ . La principal característica que lo diferencia de los reactores convencionales es la elevada relación superficie de contacto/volumen, la cual oscila entre 10000 y 50000  $\text{m}^2/\text{m}^3$ , mientras que en un reactor convencional es de alrededor de 100  $\text{m}^2/\text{m}^3$  [1]. La alta relación superficie-volumen, que es inversamente proporcional al diámetro hidráulico de canal, ocasiona un incremento de la velocidad de transferencia neta de calor y masa entre los reactivos y la película catalítica, lo que acelera los procesos catalíticos que muchas veces están limitados por problemas difusionales. Además, los altos coeficientes de transferencia de energía que brindan los micro-reactores otorgan la posibilidad de trabajar en condiciones cuasi-isotérmicas y en ausencia de *hot spots*, permitiendo operar controladamente reacciones altamente exotérmicas [2]. Estas mejoras pueden redundar en una mayor selectividad del proceso, con menor generación de productos secundarios indeseables y menor consumo energético por lo cual, como se comentó anteriormente, el empleo de micro-reactores implica beneficios tanto económicos como de impacto ambiental [3].

Algunas de las potenciales ventajas del empleo de micro-reactores en comparación con los sistemas de reacción macroscópicos son:

*Seguridad intrínseca:* dado que se manejan volúmenes pequeños y en condiciones muy controladas, esto los torna especialmente útiles para su empleo con reactivos o reacciones que son potencialmente peligrosas.

*Alta relación superficie-volumen:* incrementa la transferencia neta de calor y masa entre la pared catalítica y la mezcla de reacción, lo que termina acelerando los procesos catalíticos, muchas veces limitados por problemas difusivos.

*Escalado por replicación de unidades:* el escalado de estos sistemas para la producción química se puede lograr por *numbering up*, lo cual es más sencillo que el tradicional *scaling up* para reactores convencionales. El *numbering up* involucra la implementación de arreglos de micro-reactores operados en paralelo sin la necesidad de un escalado previo en planta piloto, con pasos de rediseño del reactor.

*Estudio de películas catalíticas:* estos sistemas permiten una caracterización catalítica precisa de la película ya que se puede controlar muy bien la temperatura real de la misma y asegurar un flujo de reactivos ordenado, que es difícil de alcanzar con sistemas estructurados convencionales como ser monolitos o esponjas.

En la actualidad, mediante el empleo de técnicas de micro-fabricación, los micro-reactores pueden obtenerse empleando diversos materiales, como así también en variadas configuraciones. En la literatura se reportan sistemas construidos con sustratos de distintos materiales, como aleaciones metálicas, cerámicas, carbonosas o materiales compuestos, los cuales a su vez pueden encontrarse en forma de láminas con micro-canales, mallas, espumas o fibras. En relación a este aspecto constructivo, el empleo de sustratos que presenten una alta conductividad térmica es una alternativa atractiva, debido a que permitirían mejorar la conducción del calor hacia o desde la película catalítica [4]. En este sentido, se han empleado sustratos de molibdeno [5] y aleaciones de aluminio en forma de placas [6], como así también alambres de latón empacados en reactores tubulares [7], mallas [8] y micro-monolitos del mismo material [9]. Adicionalmente, el empleo de sustratos metálicos podría significar otras ventajas tales como: obtener paredes catalíticas delgadas, contar con una elevada resistencia mecánica y también con la versatilidad de generar diferentes configuraciones, tanto en la forma como en el tamaño de los micro canales. Groppi et al. [10] han investigado experimental y teóricamente el concepto de "monolitos de alta conductividad", tanto en aspectos específicos de la transferencia de calor como también en sus efectos en reacciones catalíticas, usando monolitos de cobre tipo panal de abeja. Concluyeron que la excelente conductividad térmica de dichos monolitos permite una operación isotérmica radial del catalizador, incluso bajo grandes cargas de calor típicas de aplicaciones industriales. Es decir, que los sistemas catalíticos estructurados conformados con este tipo de materiales pueden permitir la operación

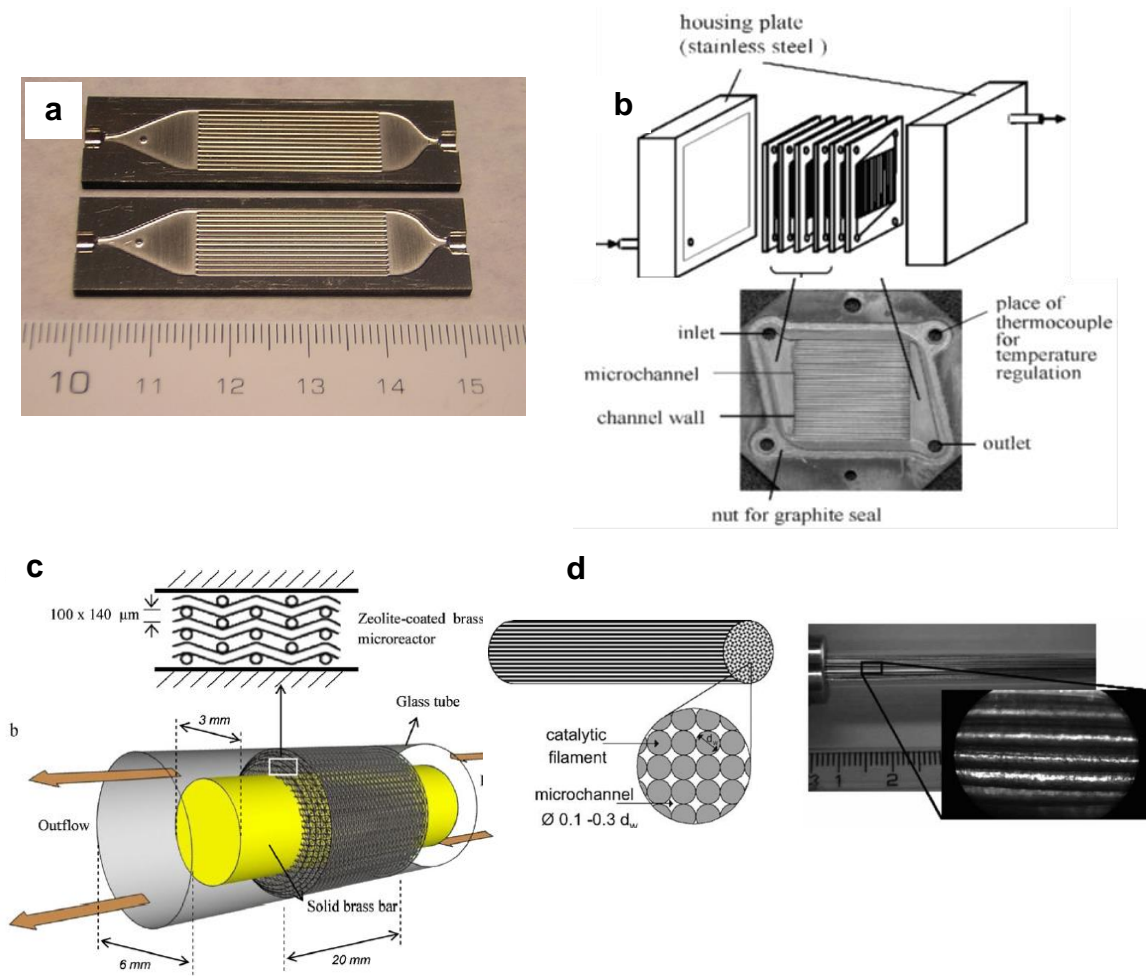


cuasi-isotérmica de reacciones altamente endo o exotérmicas [11]. En este sentido, el cobre es un material de costo relativamente bajo, en comparación con aleaciones especiales de Mo, FeCrAl, etc., es simple de maquinar y moldear y además es fácilmente asequible comercialmente. Todas estas características lo tornan interesante para emplearlo como material de sustrato en micro-reactores [12]. Estas ventajas en cuanto a propiedades mecánicas y térmicas del sustrato, también las tiene otro material de bajo costo, como es el aluminio. No obstante, la elección de algún metal o aleación en particular es dependiente de la aplicación, en el caso discutido de la reacción catalítica en la que se pretende utilizar el sistema. Factores que deben ser considerados para definir la factibilidad del empleo del material del sustrato incluyen su resistencia a la corrosión, propiedades térmicas, y la habilidad para manejar el estrés mecánico inducido por el ambiente local del proceso.

Por las razones expuestas anteriormente, en esta Tesis se investiga la síntesis de películas en sustratos basados en Cobre y también en el último Capítulo se analiza la utilización de Aluminio. En la Figura 1, a modo de ejemplo, se muestran algunas de las configuraciones más habituales de micro-reactores empleados en reacciones catalíticas sólido-gas.

### **1.1. Películas catalíticas en micro-reactores**

Uno de los principales problemas que se encuentran en el desarrollo de la tecnología de micro-reactores, es la introducción de la fase catalítica en forma selectiva, homogénea y adherente en las reducidas dimensiones de los canales de estos sistemas. En general, la superficie geométrica conseguida solamente con los canales de un micro-reactor no es suficiente como para llevar a cabo directamente en ellos las reacciones catalíticas. Por lo tanto, es necesario aumentar la superficie específica por diversos procedimientos, como ser mediante tratamientos químicos en las paredes de los canales o bien por la deposición de un recubrimiento poroso delgado en la superficie de éstos. Además, dicho recubrimiento puede ser la fase catalítica en si misma o bien un soporte empleado como medio de dispersión de especies activas.



**Figura 1:** a) Unidades de acero inoxidable de un micro-reactor en configuración de dos placas [30]; b) Esquema de un módulo micro-reactor basado en placas apiladas [91]; c) Sistema basado en una micro-malla recubierta de película de zeolita [8]; d) Sistema compuesto de filamentos metálicos contenidos en un reactor tubular [7].

En los últimos años se han propuesto diversas técnicas para estos propósitos. Uno de los tratamientos más estudiados para el caso de micro-reactores metálicos, es crear un recubrimiento del sustrato mediante tratamientos térmicos, por ejemplo en aceros que contienen aluminio en su composición (Ej. Fecralloy) [13] o también tratamientos de oxidación anódica en sustratos de aluminio o aleaciones de Al [14]. En los casos mencionados se crea una capa de óxido que es utilizada posteriormente como medio de anclaje de un soporte poroso que contenga la función catalítica [15]. Algunos sustratos también pueden modificarse mediante tratamientos químicos, generalmente con ácidos (HCl,  $\text{HNO}_3$ ) o bases (NaOH), con lo cual se crea rugosidad

superficial y/o se favorece la formación de películas de óxidos [16, 17]. Por otra parte, algunos de los métodos habituales para obtener recubrimientos porosos comprenden técnicas como la de *washcoating* y también la de *sol-gel*, ampliamente utilizadas para generar recubrimientos de alúmina, óxidos y zeolitas, entre otros. De esta forma, es posible obtener un recubrimiento catalítico de alta superficie que provea un elevado contacto entre los reactivos y el catalizador. Pero también la obtención de recubrimientos de algunos tipos de materiales, como las zeolitas, pueden lograrse haciendo crecer directamente la película sobre los sustratos mediante *síntesis hidrotérmica* [18]. En esta Tesis, particularmente, se plantea obtener películas de un MOF mediante los métodos de síntesis directa y de síntesis secundaria. En el grupo donde se desarrolló este trabajo se cuenta con experiencia en la aplicación de estos métodos para el desarrollo de películas de zeolita en sustratos de diversos materiales, tanto en configuraciones de catalizadores estructurados convencionales o micro-reactores [8, 19-21].

Como se mencionó anteriormente, los sustratos utilizados en la conformación de las unidades catalíticas en micro-reactores pueden presentar diversas configuraciones, aunque la de micro-canales paralelos es una de las más divulgadas. En general, las técnicas de fabricación para materiales metálicos incluyen el grabado por *wet/dry chemical etching*, el cual es un proceso de remoción de zonas específicas del sustrato mediante un agente químico. El patrón de grabado es definido por una máscara sobre el sustrato. Otra manera de generar micro-estructuras es empleando mecanizado de precisión, donde se incluyen los métodos de descargas eléctricas (*wire/countersuk spark erosion*), donde el material del sustrato es removido mediante una serie de descargas rápidas entre dos electrodos. Otra forma de remoción es irradiando el material con un haz de luz láser y mediante técnicas mecánicas convencionales de precisión (fresado, taladrado, ranurado). Las herramientas que se emplean para esta últimas dependen del material, siendo necesarias herramientas de mayor dureza para materiales como el acero o níquel [1].

En esta Tesis, se obtuvieron los sustratos con micro-canales mediante un método simple de micro-plegado con el empleo de un dispositivo que fue específicamente desarrollado para la misma. Esta metodología contrasta con otras técnicas de

fabricación de micro-canales habitualmente reportadas en la bibliografía, que involucran equipamiento y/o métodos más sofisticados.

Las películas de MOFs que se estudiaron en esta Tesis se ensayaron mediante un sistema micro-reactor en una reacción test a modo de caracterización catalítica. Para tal fin se utilizó la oxidación de CO, con el objetivo de analizar el posible empleo de estos materiales en estos procesos catalíticos heterogéneos sólido-gas. A continuación se comentan las características generales de dicha reacción.

## **2. Reacción de oxidación de CO**

La oxidación de CO además de presentar por sí misma un interés medioambiental, es altamente exotérmica y simple, lo cual la torna adecuada para ser empleada como ensayo test. En cuanto a su connotación aplicada, se debe mencionar que el CO es uno de los principales contaminantes de ambientes interiores e industriales, es un gas incoloro e inodoro que debido a su alta afinidad con la hemoglobina, es muy tóxico para los animales y el ser humano. En el mundo se emiten enormes cantidades de monóxido de carbono, que son generadas principalmente por la combustión incompleta de combustibles fósiles (petróleo y derivados, carbón, gas natural), siendo la principal fuente de emisión los motores de combustión interna de los vehículos y en menor medida la actividad industrial y doméstica. Por esta razón existen numerosos estudios sobre la eliminación catalítica de CO a bajas temperaturas en diversos tipos de corrientes gaseosas, presentando una gran relevancia en la actualidad [22-24]. Por otro lado, la oxidación de CO en corrientes de hidrógeno (COProx), es una de las alternativas más aceptadas para llevar a cabo la purificación final de H<sub>2</sub> a emplear en celdas de combustible. Éste, es un proceso simple, efectivo y poco costoso en el cual se pueden lograr concentraciones de CO menores a 10 ppm, condición necesaria para que este gas no envenene el ánodo de la celda electroquímica. Pero además de su connotación ambiental, como se mencionó anteriormente, la oxidación de CO puede ser considerada una reacción sonda interesante para la caracterización catalítica de nuevos materiales, dado que es una reacción simple, que puede facilitar la correlación entre las propiedades y el desempeño de un material. Además, puede llevarse a cabo a temperaturas moderadas, lo cual es compatible con la estabilidad de los MOFs.

Para lograr la eliminación de CO ya sea a bajas temperaturas como también en procesos de oxidación selectiva, es necesario catalizar su oxidación. Una de las funciones del catalizador es concentrar el contaminante en su superficie, lo que permite que la reacción de oxidación proceda a una velocidad suficientemente alta. Hace unas décadas atrás, se destacó la excepcional actividad de metales preciosos como el Au, Pt, Pd, Rh y Ru en la oxidación de CO. Pero, debido al elevado costo de los metales nobles se han comenzado a estudiar metales más abundantes y menos costosos tales como Cu, Co, Ag, Mn, Ce. [25, 26]. En cuanto a catalizadores basados en plata, si bien han sido reportados estudios de partículas de Ag soportadas en óxidos como sílice y alúmina, estudios recientes indican que el empleo de soportes porosos ordenados mejora la estabilidad de estas especies debido a la tendencia que presentan a sinterizar. De esta manera, sistemas basados en soportes mesoporosos tales como Ag/SBA-15, y soportes microporosos como Ag/ZSM5, han sido satisfactorios para la oxidación de CO [27, 28]. También, se han estudiado materiales porosos ordenados para soportar partículas de Pt, que presentaron una buena performance en dicha reacción [29].

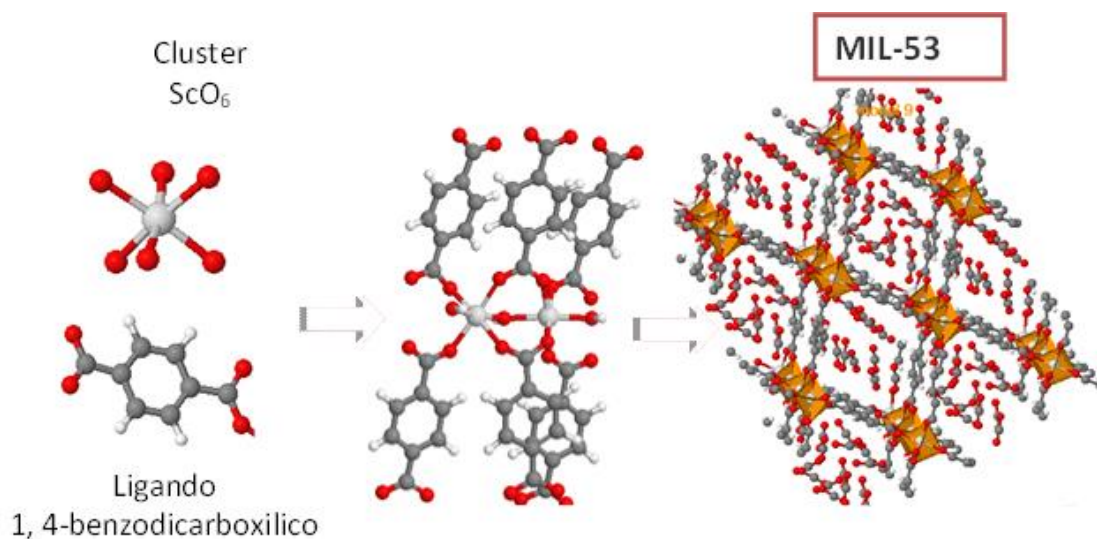
### **2.1. Oxidación de CO empleando micro-reactores**

Debido a las características antes discutidas de los micro-reactores, éstos son objeto de estudio en la actualidad debido a las posibilidades de mejorar el desempeño catalítico en esta reacción, desde una perspectiva aplicada. En este sentido, se han reportado micro-reactores para la oxidación de CO que presentaron un mejor desempeño, comparado con la misma formulación catalítica utilizando reactores convencionales. Entre ellos se encuentran como ejemplo catalizadores de Pt/zeolita, como así también de  $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2$  sintetizados en micro canales de acero inoxidable [30] [31], que fueron ensayados en la COProx. Recientemente, en nuestro grupo se han desarrollado sistemas catalíticos micro-estructurados para la oxidación de CO basados en Cu-Ce/zeolitas sobre láminas de Fecralloy [21] y mallas micrométricas de latón [8].

Dado que el interés de esta Tesis es el desarrollo de películas de redes metal-orgánicas y el análisis de su factibilidad de aplicación como nuevos soportes de fases activas en sistemas de tipo micro-reactor, a continuación se describen algunas de las principales cualidades de estos nuevos materiales.

### 3. Metal-Organic-Frameworks (MOFs)

Las redes metal-orgánicas, conocidas como *Metal-Organic Frameworks (MOFs)*, se definen como sólidos porosos con tamaño de poro que cubre desde el rango microporoso al mesoporoso, y están compuestos por iones metálicos, *clusters* metálicos o de óxidos metálicos, que están enlazados entre sí mediante ligandos orgánicos (Figura 2). Presentan una versatilidad química única, elevada porosidad interna (hasta el 90 % de su volumen) y superficies específicas que llegan hasta incluso los 7000 m<sup>2</sup>/g [32]. Yaghi, un pionero en estos materiales, define a los MOFs como sólidos porosos ordenados que contienen enlaces fuertes que le proveen robustez, unidades orgánicas que pueden modificarse mediante síntesis orgánica y una estructura geométrica bien definida. Estos atributos, los diferencian del término más general (utilizado en el inicio de la aparición de este tipo de materiales) de polímeros de coordinación. Las características mencionadas implican que los MOFs son materiales con elevada cristalinidad. A un MOF se lo nombra con un prefijo de tres letras que indica el origen geográfico, constitución molecular, compañía o institución involucrada en su síntesis seguida de un número. Por ejemplo, los MOFs sintetizados por G. Férey y col. reciben el prefijo "MIL" seguido de un número; donde "MIL" significa *Materials of Institute Lavoisier* [33] (Figura 2). Yaghi y col. utilizan el prefijo "ZIF" para representar a nuevos MOFs con topologías zeolíticas, por lo que "ZIF" significa *Zeolitic Imidazolate Frameworks* [34]. Esta nueva clase de sólidos porosos comenzó a surgir como un nuevo dominio de Investigación hace unos veinticinco años atrás. Sin embargo, el interés en este campo fue estimulado por el grupo de Yaghi, quien publicó la estructura del MOF-5 en 1999 y el concepto de diseño reticular en 2002. Las cualidades que lo hacen diferentes a los materiales porosos tradicionales tales como zeolitas, silicas mesoporosas, carbón activado, entre otros, son la diversidad de metales de transición y ligandos que pueden estar presentes en la estructura y su elevada porosidad y superficie específica comparados con los clásicos materiales micro o mesoporosos.



**Figura 2: Esquema de conformación del MOF MIL-53. Representaciones obtenidas empleando software libre de la Universidad de Liverpool ([www.Chemtube 3D.com](http://www.Chemtube3D.com)).**

En la síntesis de los MOFs, el propio solvente actúa como agente estructurante o *template* y el esqueleto del MOF producido es neutro, lo que da lugar a una interacción solvente-MOF que en muchos casos permite eliminar el solvente a bajas temperaturas y/o con la asistencia de vacío, manteniendo la estructura intacta y dejando accesible la porosidad libre del material. Las entidades inorgánicas y orgánicas en la estructura pueden proporcionar una interacción sinérgica para lograr una selectividad molecular deseable y una adsorción específica hacia moléculas huéspedes para diversas aplicaciones, tales como: separación, purificación y almacenamiento de gas, sensores, catálisis heterogénea y encapsulamiento de fármacos [33-35]. En esta Tesis se trabajó con la familia de los Zeolitic Imidazolate Framework (ZIF) y en particular con la red número 8, ZIF-8, que se tomó como modelo de estudio. Por lo tanto, a continuación se exponen las cualidades particulares de esta sub-familia de MOFs.

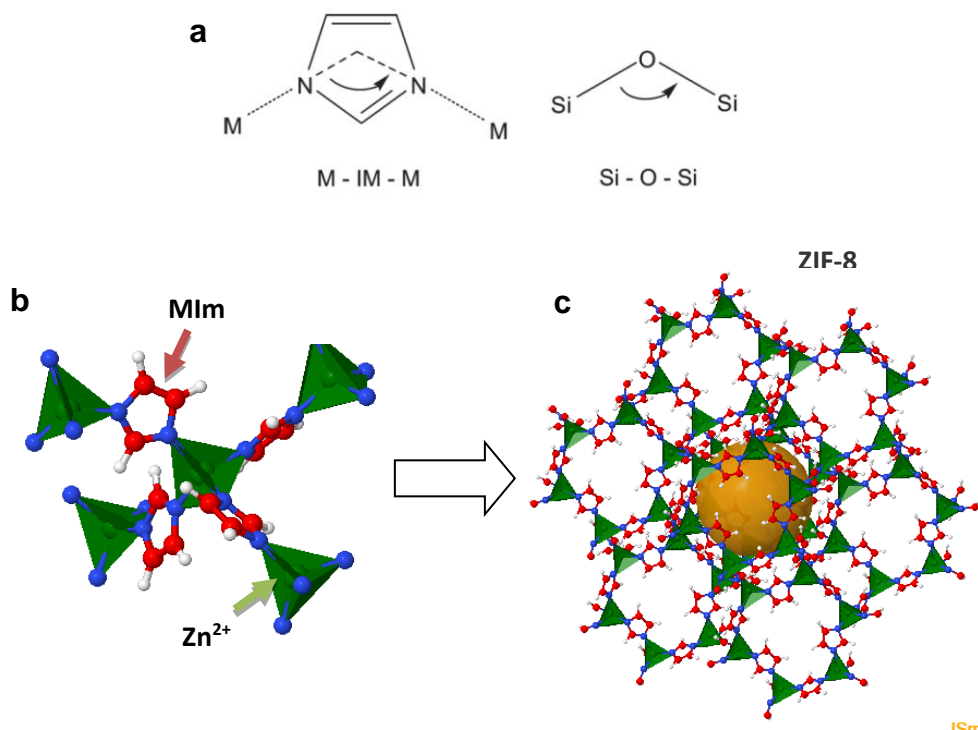
### 3.1. Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs)

Son particularmente interesantes de explorar para su potencial uso en el campo de la catálisis heterogénea, aquellos MOFs de elevada estabilidad térmica y química. En este sentido, una familia de MOFs atractiva es la de los *Zeolitic Imidazolate Frameworks* (ZIFs), debido a que presentan buena estabilidad térmica y química en comparación con otros MOFs, sumado a una elevada superficie específica [34]. En general, estos materiales poseen microporos uniformes y cavidades grandes conectadas entre sí por medio de pequeñas aperturas. En estas estructuras, un catión metálico (ej.  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ) está unido a nitrógenos de aniones imidazolato en una coordinación tetraédrica en la cual se genera una topología similar a la de una zeolita [34], donde el metal cumple el rol del silicio y el imidazolato forma puentes que imitan el rol del oxígeno, formando un ángulo de conexión M-Im-M de  $145^\circ$  (Figura 3). En la Figura 3 se esquematiza el ZIF-8  $[\text{Zn}(\text{MIm})_2]_n \cdot n\text{ZnC}_8\text{H}_{10}\text{N}_4$  donde el catión  $\text{Zn}^{2+}$  está representado por un tetraedro que se encuentra coordinado con cuatro nitrógenos procedentes de aniones metilimidazolato (MIm) y la esfera amarilla representa el volumen del poro. En los ZIFs no sólo pueden observarse estructuras de topologías zeolíticas tales como sod, rho, gme, lta, bct, dft, gis, mer y ana, sino también estructuras que no son conocidas en zeolitas [36].

Esta familia de MOF ha sido objeto de numerosos estudios en los últimos años debido a su potencial aplicación no solo en adsorción/separación de gases y catálisis heterogénea sino también en sensores, microelectrónica y encapsulamiento de fármacos, entre otras [37-39]. Particularmente, el ZIF-8 posee una topología sodalita (SOD), presenta una superficie específica teórica de  $1630 \text{ m}^2/\text{g}$ , volumen de poro de  $0,663 \text{ cm}^3/\text{g}$ , estabilidad térmica hasta temperaturas cercanas a los  $450^\circ\text{C}$  en atmósfera inerte y buena estabilidad química en solventes orgánicos, agua y soluciones alcalinas [34]. Posee un tamaño de poro de  $11,6 \text{ \AA}$  el cual es accesible a través de aberturas de  $3,4 \text{ \AA}$ , aunque su estructura es flexible y se ha demostrado que permite el ingreso de moléculas de mayor tamaño que sus aperturas [40]. Este comportamiento ha sido atribuido a cierta libertad de rotación de los ligandos imidazolato, efecto inducido debido al ingreso de moléculas huéspedes o la aplicación de estímulos externos como presión y temperatura [41, 42]. Por ejemplo, ha sido demostrado que las aperturas del ZIF-8 son accesibles a una serie de moléculas de



hidrocarburos con diámetros cinéticos de 4,3 a 5,85 Å, valor significativamente más grande que el tamaño de apertura cristalográfica nominal [43].



**Figura 3: Estructura del ZIF-8. a) Unidad de conexión entre derivado de imidazol y centros metálicos y su comparación con una zeolita; b) Estructura de enlace entre nodos inorgánicos (Zn<sup>2+</sup> en coordinación tetraédrica) y metilimidazol (Mim); c) Arreglo espacial de la estructura del ZIF-8 con cavidades y ventanas de interconexión (Representaciones obtenidas en software libre de la Universidad de Liverpool, [www.Chemtube 3D.com](http://www.Chemtube3D.com)).**

Aproximadamente, han sido informadas unas 105 estructuras de ZIFs [44]. Convencionalmente, estos materiales se preparan mediante métodos solvotérmicos empleando como medio de síntesis solventes orgánicos, con temperaturas que varían desde ambiente hasta 200 °C y tiempos que van desde pocas horas hasta varios días. Las primeras síntesis de ZIFs se realizaron empleando solventes como N,N-Dimetilformamida, N,N-Dietilformamida y N-metilpirrolidina. Posteriormente, se comenzó a estudiar el desarrollo de cristales de ZIFs empleando sistemas basados en metanol, obteniéndose cristales de diversos tamaños con el agregado de una variedad de agentes moduladores tales como formiato de sodio y n-butilamina [45]. Adicionalmente, se han obtenido ZIFs empleando otros alcoholes como etanol o

isopropanol, sistemas acuosos (síntesis hidrotérmica) con y sin el agregado de aditivos [46-48]. Los ZIFs también pueden sintetizarse por métodos alternativos, como el de síntesis ionotérmica que utiliza como solvente líquidos iónicos, mediante sonocrystalización (utilización de ultrasonido) [49] y también mediante métodos libres de solventes como el de mecano-síntesis [50].

### 3.2. Películas de ZIFs

La formación de películas de ZIFs ha sido estudiada mayormente con el propósito de luego emplearlas en la separación de gases (purificación de  $H_2$ , captura de  $CO_2$ , purificación de gas natural), por lo que en la literatura los sustratos más empleados generalmente son de materiales cerámicos porosos tal como alúmina en forma de discos o tubos. Otros sustratos sobre los cuales se han sintetizado películas de ZIF-8 incluyen placas de vidrio [51], membranas de polisulfona [52], nanotubos de carbono [53], nylon [54], discos de silicio [55], titania porosa [56], fibras huecas de cerámica [57] y mallas porosas de acero inoxidable [58]. La naturaleza y características del sustrato tales como rugosidad superficial y composición química, pueden ocasionar un efecto significativo en la formación de la película obtenida mediante métodos de síntesis. Generalmente, su preparación se puede clasificar en dos grandes categorías: crecimiento secundario y cristalización directa in situ. En la cristalización in situ, el sustrato se sumerge en una solución de síntesis lográndose el crecimiento de una película en la superficie del mismo. En tanto en la síntesis secundaria se requiere una etapa de siembra previa al crecimiento de la película. Esta siembra puede realizarse por diversos métodos, como por ejemplo depositando cristales mediante frotado sobre la superficie del sustrato (*rubbing*), o mediante *dip-coating*, en la cual se emplea una suspensión coloidal de nanonocristales y se sumerge el sustrato a una velocidad controlada. Comparado con la síntesis secundaria, la cristalización in situ tiene como ventaja su mayor simplicidad, pero la desventaja es que se necesita una elevada velocidad de nucleación sobre la superficie para obtener películas continuas y con buen intercrecimiento. Lograr una alta velocidad de nucleación superficial depende de diversos factores, como por ejemplo de la química superficial del sustrato. Por el contrario, en el método de crecimiento secundario, la nucleación y el crecimiento de la

película están desacoplados, por lo tanto, en principio no es crucial tener altas velocidades de nucleación ni altas interacciones con el sustrato. Adicionalmente, el crecimiento secundario es un método más efectivo en cuanto al control de la orientación del cristal y del espesor de la película [50, 59].

### 3.3. MOF en catálisis

La aplicación de MOFs en catálisis heterogénea es actualmente un campo en creciente desarrollo, debido a sus propiedades de adsorción, posibilidad de alta dispersión de componentes activos, tamaño de poros de orden molecular y la naturaleza híbrida intrínseca de estos materiales. La función catalítica puede provenir del propio MOF (centro metálico o ligando orgánico) o bien su espacio poroso puede servir como lugar físico para alojar el material activo. Además, la dimensión de los poros de muchos MOFs puede variar sin romperse los enlaces químicos dentro de la estructura, estas propiedades denominadas *breathing effect* y *gate phenomenon* implican la apertura y contracción de los poros durante la adsorción de una molécula. Aunque esta propiedad ha sido apenas explorada en catálisis, ya se han reportado resultados sobresalientes en la separación selectiva de gases [60]. A pesar de estas propiedades novedosas de los MOF, también poseen algunas debilidades para su aplicación catalítica, como por ejemplo la menor estabilidad química y térmica si se los compara con sólidos porosos totalmente inorgánicos. Aunque se han encontrado algunos MOF estables, otros son altamente sensibles a la humedad e inestables a la atmósfera provocando su hidrólisis, amorfización, transformación de fases, incluso a temperatura ambiente [60]. Cabe destacar además que estos materiales porosos han sido estudiados en catálisis principalmente para reacciones en fase líquida (aplicaciones en síntesis orgánica, química fina), probablemente debido a la baja temperatura que resisten en general. En contraste, unos pocos estudios han investigado el uso de MOFs para reacciones heterogéneas en fase gas. Los primeros reportes de nanopartículas/MOFs empleados en este sentido datan del 2009 y emplean precisamente la reacción de CO como reacción test [61]. Uno de los MOFs estudiados en la reacción de oxidación de CO fue el MIL-53(Al) (tereftalato de aluminio microporoso) como soporte de nanopartículas de Pd, Ag, Cu y óxidos de cobalto [62-

65] y el MIL-101 con la incorporación de Pt, Pd, Cu [66, 61]. Por otro lado, Kleit et al. presentaron el MOF-5 modificado (MIXMOF) en el cual se sustituyen algunos de los ligandos que lo componen por otros que le proporcionan mayor dispersión a las partículas de Pd incorporadas como especies activas [67]. Recientemente, se ensayó la oxidación de CO en tres MOFs isomórficos de UiO-67 a los que se les dispersó Pt [68], así como también en el MOF HKUST-1 con especies activas de Cu<sub>2</sub>O y Au [69].

Por otro parte la coexistencia de sitios ácidos de Lewis (Zn<sup>2+</sup>) y básicos (nitrógeno del imidazol) en el ZIF-8, lo convierte en un material prometedor para reacciones orgánicas. En este sentido, una de las reacciones estudiada es la condensación de Knoevenagel, donde este MOF se emplea como catalizador básico. También se reportan estudios de otras reacciones en fase líquida tal como la acilación de Friedel Craft, cicloadición de epóxidos, reacciones de adición conjugadas y transesterificación de aceites vegetales. Además, es objeto de estudio la incorporación de nanopartículas en las cavidades del ZIF para su aplicación en reacciones heterogéneas tales como hidrogenación de alquenos, alquinos y cetonas aromáticas, reducción de nitrofenol, fotodegradación de fenol, reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub>, oxidación aeróbica de alcohol bencílico y oxidación aeróbica de tetralin (Tabla 1).

A continuación se presenta un resumen (Tabla 1) de los principales antecedentes de cristales de ZIFs utilizados como soporte de especies activas aplicadas en procesos de catálisis en general. Se destaca que son escasos los antecedentes de su empleo en catálisis sólido gas, como la oxidación de CO, encontrándose solo dos trabajos para el ZIF-8 con dicha aplicación [70, 71]. Asimismo, es importante remarcar que no se encuentran antecedentes de su utilización en forma de película para reacciones heterogéneas sólido-gas.

**Tabla 1: Resumen de bibliografía de ZIF-8 empleado como material soporte (en polvo) de especies activas (Fuente: Scopus).**

	Partículas soportadas/ tamaño/ ubicación en la red	Reacción catalítica	Ref.
Sólido-líquido	NPs de Pd/ (4-9 nm)/ Sup. externa	Aminocarbonilación	[72]
	NPs de Pd (4-5 nm)/ Sup. externa	Hidrogenación selectiva de cinamaldehído	[73]
	<i>Yolk-shell</i> -NPs de Pd	Hidrogenación de olefinas	[74]
	NPs de Pt/ 2-3 nm/ encapsuladas en la red	Hidrogenación de alquenos	[75].
	NPs de Au (13-40 nm), Ag (160 nm) y Pt (3-3 nm)/ encapsuladas en la red	Hidrogenación selectiva de alquenos	[76]
	NPs de Au / 1-5 nm / encapsuladas en la red	Oxidación de grupos aldehídos	[77]
	<i>Core-shell</i> -Nps de Au@Ag / 2-6 nm	Reducción de 4-nitrofenol	[78]
	NPs de AgPd/ 1,6 nm/ encapsuladas en la red	Deshidrogenación de ácido fórmico	[79]
	NPs de Ru/ 1,9 nm/ Sup. externa	Deshidrogenación de dimetilamino-borano	[80]
	NPs de Ru/ 1,5 nm/ encapsuladas en la red	Hidrogenación asimétrica de acetofenona	[81]
	NPs de Ir/ 3 nm	Hidrogenación de ciclohexeno	[82]
	NPs de Rh/ -/ -	Hidroformilación de alquenos	[83]
	<i>Core Shell</i> -Microesferas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> / 600 nm	Condensación de Knoevenagel en MR	[84]
Sólido-gas	NPs bimetalicas de Ni-Rh/ 2nm	Generación de H <sub>2</sub> por descomposición selectiva de hidracina	[85]
	NPs de Au / 3-4 nm	Oxidación de CO	[70]
	NPs de Pt / 3,3 nm	Oxidación de CO	[71]

### 3.4. Aplicación catalítica de películas de MOFs

Los trabajos de aplicación de películas de MOFs se enfocan mayoritariamente en su empleo para la separación y almacenamiento de gases y para su uso como sensores. No obstante, como se mencionó anteriormente, hay algunos ejemplos de utilización de películas en catálisis. Un caso es un catalizador basado en un recubrimiento de MOF reportado por Ramos-Fernández y col. [86] donde usan un sustrato monolítico de cordierita que se recubre con MIL-101 (Cr) utilizando síntesis secundaria. El catalizador se empleó para la oxidación de tetralin a 353 K. También Aguado y col. han reportado la síntesis de un MOF perteneciente a la familia de los ZIFs, SIM-1, sobre monolitos y sustratos de alúmina para la aplicación en la reacción de reducción de acetofenona y la condensación de Knoevenagel [87]. Recientemente, Zhang y col. desarrollaron un micro-reactor de membrana compuesto por zeolitas y ZIF-8, soportado en una placa multicanal de acero inoxidable para la reacción de condensación de Knoevenagel en fase líquida [88, 89]. En cuanto a micro-reactores compuestos exclusivamente por MOFs, se reportan hasta la fecha solo dos publicaciones de micro-reactores capilares aplicados en catálisis heterogénea líquido-sólido [84, 90].

Basados en la exhaustiva búsqueda bibliográfica comentada recientemente podemos decir que si bien se han empleado algunos MOFs para catálisis en fase gas y también se han logrado sintetizar en forma de películas sobre varios sustratos, hasta nuestro conocimiento no existe a la fecha ningún estudio sobre micro-reactores basados en MOFs aplicados a reacciones heterogéneas sólido-gas. En este contexto surgió la hipótesis que se desarrolla en esta Tesis: la síntesis de películas de un MOF en sustratos metálicos con micro-canales para ser utilizadas como soportes de dispersión de fases activas, aplicadas en catálisis heterogénea sólido-gas.

#### 4. Bibliografía

- [1] W. Ehrfeld, V. Hessel, and H. Löwe, "*Microreactors - New Technology for Modern Chemistry*", vol. 5, no. 1, 2001.
- [2] G. Kolb and V. Hessel, "Micro-structured reactors for gas phase reactions," *Chem. Eng. J.*, vol. 98, no. 1–2, pp. 1–38, 2004.
- [3] K. F. Jensen, "Microreaction engineering — is small better?," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 56, no. 2, pp. 293–303, 2001.
- [4] G. Groppi, G. Airoidi, C. Cristiani, and E. Tronconi, "Characteristics of metallic structured catalysts with high thermal conductivity," *Catal. Today*, vol. 60, no. 1, pp. 57–62, 2000.
- [5] M. J. M. Mies, E. V. Rebrov, M. H. J. M. de Croon, and J. C. Schouten, "Design of a molybdenum high throughput microreactor for high temperature screening of catalytic coatings," *Chem. Eng. J.*, vol. 101, no. 1–3, pp. 225–235, 2004.
- [6] I. Z. Ismagilov *et al.*, "Oxidation of organic compounds in a microstructured catalytic reactor," *Chem. Eng. J.*, vol. 135, pp. S57–S65, 2008.
- [7] C. Horny, L. Kiwi-Minsker, and A. Renken, "Micro-structured string-reactor for autothermal production of hydrogen," *Chem. Eng. J.*, vol. 101, no. 1–3, pp. 3–9, 2004.
- [8] N. C. Pérez, E. E. Miró, and J. M. Zamaro, "Microreactors based on CuO-CeO<sub>2</sub>/zeolite films synthesized onto brass microgrids for the oxidation of CO," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 129, pp. 416–425, 2013.
- [9] O. Sanz, S. A. Cruz, J. C. Millán, M. Montes, and J. A. Odriozola, "Ethyl acetate combustion catalyzed by oxidized brass micromonoliths," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 175, pp. 661–664, 2010.
- [10] E. Tronconi, G. Groppi, T. Boger, and A. Heibel, "Monolithic catalysts with 'high conductivity' honeycomb supports for gas/solid exothermic reactions: characterization of the heat-transfer properties," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 59, no. 22–23, pp. 4941–4949, 2004.
- [11] G. Groppi and E. Tronconi, "Honeycomb supports with high thermal conductivity for gas/solid chemical processes," *Catal. Today*, vol. 105, no. 3–4, pp. 297–304, 2005.
- [12] J. M. Zamaro and E. Miró, "Copper alloy micro-structures for applications in microreactors," in *Copper Alloys: Preparation, Properties and Applications*, *Mater. Sci. Technol.*, pp. 127–140, 2011.
- [13] I. Aartun *et al.*, "Catalytic conversion of propane to hydrogen in microstructured reactors," *Chem. Eng. J.*, vol. 101, no. 1–3, pp. 93–99, 2004.
- [14] J. C. Ganley, K. L. Riechmann, E. G. Seebauer, and R. I. Masel, "Porous anodic alumina optimized as a catalyst support for microreactors," *J. Catal.*, vol. 227, no. 1, pp. 26–32,

- 2004.
- [15] A. Stefanescu, A. C. Van Veen, C. Mirodatos, J. C. Beziat, and E. Duval-brunel, "Wall coating optimization for microchannel reactors," *Catal. Today*, vol. 125, no. 1–2, pp. 16–23, 2007.
  - [16] L. Zhang, Y. Ren, Q. Luo, X. Ying, H. Xu, and J. Xuan, "A Novel Method to form Well-adhered  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Coating in 316L Stainless Steel Microchannels," *Energy Procedia*, vol. 75, pp. 2044–2048, 2015.
  - [17] T. Cui, J. Fang, A. Zheng, F. Jones, and A. Reppond, "Fabrication of microreactors for dehydrogenation of cyclohexane to benzene," *Sens. Actuators, B*, vol. 71, no. 3, pp. 228–231, 2000.
  - [18] L. Kiwi-Minsker and A. Renken, "Microstructured reactors for catalytic reactions," *Catal. Today*, vol. 110, no. 1–2, pp. 2–14, 2005.
  - [19] J. M. Zamaro and E. E. Miró, "Confined growth of thin mordenite films into microreactor channels," *Catal. Commun.*, vol. 10, no. 12, pp. 1574–1576, 2009.
  - [20] J. M. Zamaro, M. A. Ulla, and E. E. Miró, "Growth of mordenite on monoliths by secondary synthesis. Effects of the substrate on the coating structure and catalytic activity," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 314, no. 1, pp. 101–113, 2006.
  - [21] N. C. Pérez, E. E. Miró, and J. M. Zamaro, "Cu, Ce/mordenite coatings on FeCrAl-alloy corrugated foils employed as catalytic microreactors for CO oxidation," *Catal. Today*, vol. 213, pp. 183–191, 2013.
  - [22] S. D. Gardner and G. B. Hoflund, "Catalytic Behavior of Noble Metal / Reducible Oxide Materials for Low-Temperature CO Oxidation. 1. Comparison of Catalyst Performance," *Langmuir*, vol. 7, no. 16, pp. 2135–2139, 1991.
  - [23] S. H. Taylor and C. Rhodes, "The oxidation of carbon monoxide at ambient temperature over mixed copper-silver oxide catalysts," *Catal. Today*, vol. 114, pp. 357–361, 2006.
  - [24] C. Xu *et al.*, "Low Temperature CO Oxidation over Unsupported Nanoporous Gold," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 1, pp. 42–43, 2006.
  - [25] S. Royer and D. Duprez, "Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metal Oxides," *ChemCatChem*, vol. 3, no. 1, pp. 24–65, 2011.
  - [26] N. Bion, F. Epron, M. Moreno, F. Mariño, and D. Duprez, "Preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen (PROX) over noble metals and transition metal oxides: Advantages and drawbacks," *Top. Catal.*, vol. 51, no. 1–4, pp. 76–88, 2008.
  - [27] X. Zhang, Z. Qu, F. Yu, and Y. Wang, "Progress in carbon monoxide oxidation over nanosized Ag catalysts," *Chinese J. Catal.*, vol. 34, no. 7, pp. 1277–1290, 2013.



- [28] E. Kolobova *et al.*, "Formation of silver active states in Ag/ZSM-5 catalysts for CO oxidation," *Fuel*, vol. 138, pp. 65–71, 2014.
- [29] I. Rosso, C. Galletti, S. Fiorot, G. Saracco, E. Garrone, and V. Specchia, "Preferential CO oxidation over Pt/3A zeolite catalysts in H<sub>2</sub> -rich gas for fuel cell application," *J Porous Mater*, vol. 14, pp. 245–250, 2007.
- [30] V. Sebastian, S. Irusta, R. Mallada, and J. Santamaría, "Microreactors with Pt/zeolite catalytic films for the selective oxidation of CO in simulated reformer streams," *Catal. Today*, vol. 147, 2009.
- [31] P. V. Snytnikov *et al.*, "Preferential CO oxidation over a copper-cerium oxide catalyst in a microchannel reactor," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 350, no. 1, pp. 53–62, 2008.
- [32] H.-C. Zhou, R. Long, Jeffrey, and O. M. Yaghi, "Introduction to Metal–Organic Frameworks," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 112, pp. 673–674, 2012.
- [33] G. Férey, "Hybrid porous solids: past, present, future," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, no. 1, pp. 191–214, 2008.
- [34] K. S. Park *et al.*, "Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 103, no. 27, pp. 10186–10191, 2006.
- [35] A. U. Czaja, N. Trukhan, and U. Müller, "Industrial applications of metal–organic frameworks," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 5, p. 1284, 2009.
- [36] B. Wang, A. P. Côté, H. Furukawa, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, "Colossal cages in zeolitic imidazolate frameworks as selective carbon dioxide reservoirs," *Nature*, vol. 453, no. 7192, pp. 207–211, 2008.
- [37] G. Lu and J. T. Hupp, "Metal-organic frameworks as sensors: A ZIF-8 based fabry-pérot device as a selective sensor for chemical vapors and gases," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 23, pp. 7832–7833, 2010.
- [38] S. Eslava *et al.*, "Metal-organic framework ZIF-8 films as low-κ dielectrics in microelectronics," *Chem. Mater.*, vol. 25, no. 1, pp. 27–33, 2013.
- [39] I. B. Vasconcelos *et al.*, "Cytotoxicity and slow release of the anti-cancer drug doxorubicin from ZIF-8," *RSC Adv.*, vol. 2, no. 25, p. 9437, 2012.
- [40] L. Diestel, H. Bux, D. Wachsmuth, and J. Caro, "Pervaporation studies of n-hexane, benzene, mesitylene and their mixtures on zeolitic imidazolate framework-8 membranes," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 164, pp. 288–293, 2012.
- [41] C. O. Ania *et al.*, "Understanding Gas-Induced Structural Deformation of ZIF-8," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 3, pp. 1159–1164, 2012.
- [42] M. E. Casco *et al.*, "Gate-opening effect in ZIF-8: the first experimental proof using inelastic neutron scattering," *Chem. Commun.*, vol. 52, no. 18, pp. 3639–3642, 2016.

- [43] K. Zhang *et al.*, "Exploring the Framework Hydrophobicity and Flexibility of ZIF-8: From Biofuel Recovery to Hydrocarbon Separations," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, pp. 3618–3622, 2013.
- [44] B. R. Pimentel, A. Parulkar, E. K. Zhou, N. A. Brunelli, and R. P. Lively, "Zeolitic imidazolate frameworks: Next-generation materials for energy-efficient gas separations," *ChemSusChem*, vol. 7, no. 12, pp. 3202–3240, 2014.
- [45] J. Cravillon, R. Nayuk, S. Springer, A. Feldhoff, K. Huber, and M. Wiebcke, "Controlling zeolitic imidazolate framework nano- and microcrystal formation: Insight into crystal growth by time-resolved in situ static light scattering," *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 8, pp. 2130–2141, 2011.
- [46] E. L. Bustamante, J. L. Fernández, and J. M. Zamaro, "Influence of the solvent in the synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals at room temperature," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 424, pp. 37–43, 2014.
- [47] Y. Pan, Y. Liu, G. Zeng, L. Zhao, and Z. Lai, "Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals in an aqueous system," *Chem. Commun.*, vol. 47, no. 7, p. 2071, 2011.
- [48] Y. Pan *et al.*, "Tuning the crystal morphology and size of zeolitic imidazolate framework-8 in aqueous solution by surfactants," *CrystEngComm*, vol. 13, no. 23, p. 6937, 2011.
- [49] B. Seoane, J. M. Zamaro, C. Tellez, and J. Coronas, "Sonocrystallization of zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-7, ZIF-8, ZIF-11 and ZIF-20)," *CrystEngComm*, vol. 14, no. 9, p. 3103, 2012.
- [50] B. Chen, Z. Yang, Y. Zhu, and Y. Xia, "Zeolitic imidazolate framework materials: recent progress in synthesis and applications," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 40, pp. 16811–16831, 2014.
- [51] K. Kida, K. Fujita, T. Shimada, S. Tanaka, and Y. Miyake, "Layer-by-layer aqueous rapid synthesis of ZIF-8 films on a reactive surface," *Dalt. Trans.*, vol. 42, no. 31, pp. 11128–11136, 2013.
- [52] F. Cacho-Bailo, B. Seoane, C. Téllez, and J. Coronas, "ZIF-8 continuous membrane on porous polysulfone for hydrogen separation," *J. Memb. Sci.*, vol. 464, pp. 119–126, 2014.
- [53] L. Dumée *et al.*, "Seeded growth of ZIF-8 on the surface of carbon nanotubes towards self-supporting gas separation membranes," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 32, pp. 9208–9214, 2013.
- [54] M. He, J. Yao, L. Li, Z. Zhong, F. Chen, and H. Wang, "Aqueous solution synthesis of ZIF-8 films on a porous nylon substrate by contra-diffusion method," *Microporous*

- Mesoporous Mater.*, vol. 179, pp. 10–16, 2013.
- [55] F. Tian *et al.*, “Surface and stability characterization of a nanoporous ZIF-8 thin film,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 26, pp. 14449–14456, 2014.
- [56] H. Bux, C. Chmelik, R. Krishna, and J. Caro, “Ethene/ethane separation by the MOF membrane ZIF-8: Molecular correlation of permeation, adsorption, diffusion,” *J. Memb. Sci.*, vol. 369, no. 1–2, pp. 284–289, 2011.
- [57] K. Tao, C. Kong, and L. Chen, “High performance ZIF-8 molecular sieve membrane on hollow ceramic fiber via crystallizing-rubbing seed deposition,” *Chem. Eng. J.*, vol. 220, pp. 1–5, 2013.
- [58] A. Huang, Q. Liu, N. Wang, and J. Caro, “Highly hydrogen permselective ZIF-8 membranes supported on polydopamine functionalized macroporous stainless-steel-nets,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 22, pp. 8246–8251, 2014.
- [59] J. Yao and H. Wang, “Zeolitic imidazolate framework composite membranes and thin films: synthesis and applications,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 13, p. 4470, 2014.
- [60] J. Gascon, A. Corma, F. Kapteijn, and F. X. Llabre i Xamena, “Metal Organic Framework Catalysis: Quo vadis?,” *ACS Catal.*, vol. 4, no. 2, pp. 361–78, 2014.
- [61] M. S. El-Shall, V. Abdelsayed, A. E. R. S. Khder, H. M. A. Hassan, H. M. El-Kaderi, and T. E. Reich, “Metallic and bimetallic nanocatalysts incorporated into highly porous coordination polymer MIL-101,” *J. Mater. Chem.*, vol. 19, no. 41, p. 7625, 2009.
- [62] Q. Liang, Z. Zhao, J. Liu, Y. C. Wei, G. Y. Jiang, and A. J. Duan, “Pd nanoparticles deposited on metal-organic framework of MIL-53(Al): An active catalyst for CO oxidation,” *Acta Phys. - Chim. Sin.*, vol. 30, no. 1, pp. 129–134, 2014.
- [63] X. Qian *et al.*, “Loading MIL-53(Al) with Ag nanoparticles: Synthesis, structural stability and catalytic properties,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 26, pp. 14496–14502, 2014.
- [64] Z.-D. Tan, H.-Y. Tan, X.-Y. Shi, Zhuan-Ji, Y.-F. Yan, and Yin-Zhou, “Metal–organic framework MIL-53(Al)-supported copper catalyst for CO catalytic oxidation reaction,” *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 61, pp. 128–131, 2015.
- [65] H.-Y. Tan and J.-P. Wu, “Performance of a metal-organic framework MIL-53(Al)-supported cobalt catalyst in the CO catalytic oxidation reaction,” *Acta Phys. - Chim. Sin.*, vol. 30, no. 4, pp. 715–722, 2014.
- [66] A. Aijaz *et al.*, “Immobilizing Highly Catalytically Active Pt Nanoparticles inside the Pores of Metal – Organic Framework: A Double Solvents Approach,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 34, pp. 13936–13929, 2012.
- [67] W. Kleist, M. Maciejewski, and A. Baiker, “MOF-5 based mixed-linker metal-organic

- frameworks: Synthesis, thermal stability and catalytic application," *Thermochim. Acta*, vol. 499, no. 1–2, pp. 71–78, 2010.
- [68] G. Zhuang *et al.*, "The Effect of N-Containing Supports on Catalytic CO Oxidation Activity over Highly Dispersed Pt/Uio-67," *Eur. J. Inorg. Chem.*, pp. 1–8, 2016.
- [69] Y. Liu *et al.*, "Cu<sub>2</sub>O-Directed in Situ Growth of Au Nanoparticles inside HKUST-1 Nanocages," *Nanoscale*, vol. 8, pp. 19075–19085, 2016.
- [70] H. Jiang *et al.*, "Au/ZIF-8: CO Oxidation over Gold Nanoparticles Deposited to Metal - Organic Framework," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 2, pp. 11302–11303, 2009.
- [71] G. Lu *et al.*, "Imparting functionality to a metal–organic framework material by controlled nanoparticle encapsulation," *Nat. Chem.*, vol. 4, no. 4, pp. 310–316, 2012.
- [72] T. T. Dang, Y. Zhu, J. S. Y. Ngiam, S. C. Ghosh, A. Chen, and A. M. Seayad, "Palladium nanoparticles supported on ZIF-8 as an efficient heterogeneous catalyst for aminocarbonylation," *ACS Catal.*, vol. 3, no. 6, pp. 1406–1410, 2013.
- [73] Y. Zhao *et al.*, "Pd nanoparticles supported on ZIF-8 as an efficient heterogeneous catalyst for the selective hydrogenation of cinnamaldehyde," *Catal. Commun.*, vol. 57, pp. 119–123, 2014.
- [74] F.-L. Li, H.-X. Li, and J.-P. Lang, "Fabrication of yolk–shell Pd@ZIF-8 nanoparticles with excellent catalytic size-selectivity for the hydrogenation of olefins," *CrystEngComm*, vol. 18, no. 10, pp. 1760–1767, 2016.
- [75] P. Wang, J. Zhao, X. Li, Y. Yang, Q. Yang, and C. Li, "Assembly of ZIF nanostructures around free Pt nanoparticles: efficient size-selective catalysts for hydrogenation of alkenes under mild conditions," *Chem. Commun.*, vol. 49, no. 32, p. 3330, 2013.
- [76] G. Lu *et al.*, "Imparting functionality to a metal–organic framework material by controlled nanoparticle encapsulation," *Nat. Chem.*, vol. 4, no. 4, pp. 310–316, 2012.
- [77] D. Esken, S. Turner, O. I. Lebedev, G. Van Tendeloo, and R. A. Fischer, "Au@ZIFs: Stabilization and encapsulation of cavity-size matching gold clusters inside functionalized zeolite imidazolate frameworks, ZIFs," *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 23, pp. 6393–6401, 2010.
- [78] H.-L. H. Jiang, T. Akita, T. Ishida, M. Haruta, and Q. Xu, "Synergistic catalysis of Au@ Ag core– shell nanoparticles stabilized on metal– organic framework," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 5, pp. 1304–1306, 2011.
- [79] H. Dai *et al.*, "Synergistic catalysis of AgPd@ZIF-8 on dehydrogenation of formic acid," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 165, pp. 57–62, 2015.
- [80] M. Yurderi, A. Bulut, M. Zahmakiran, M. Gülcan, and S. Özkar, "Ruthenium(0) nanoparticles stabilized by metal-organic framework (ZIF-8): Highly efficient catalyst for

- the dehydrogenation of dimethylamine-borane and transfer hydrogenation of unsaturated hydrocarbons using dimethylamine-borane as hydrogen source," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 160–161, no. 1, pp. 534–541, 2014.
- [81] M. Liu, B. Fan, X. Shi, and R. Li, "Ru/ZIF-8 with a chiral modifier for asymmetric hydrogenation of acetophenone," *Catal. Commun.*, vol. 42, pp. 20–24, 2013.
- [82] M. Zahmakiran, "Iridium nanoparticles stabilized by metal organic frameworks (IrNPs@ZIF-8): synthesis, structural properties and catalytic performance," *Dalt. Trans.*, vol. 41, no. 41, p. 12690, 2012.
- [83] C. Hou, G. Zhao, Y. Ji, Z. Niu, D. Wang, and Y. Li, "Hydroformylation of alkenes over rhodium supported on the metal-organic framework ZIF-8," *Nano Res.*, vol. 7, no. 9, pp. 1364–1369, 2014.
- [84] T. Zhang *et al.*, "Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZIF-8 magnetic core-shell microspheres and their potential application in a capillary microreactor," *Chem. Eng. J.*, vol. 228, pp. 398–404, 2013.
- [85] B. Xia *et al.*, "Bimetallic nickel-rhodium nanoparticles supported on ZIF-8 as highly efficient catalysts for hydrogen generation from hydrazine in alkaline solution," *ChemCatChem*, vol. 6, no. 9, pp. 2549–2552, 2014.
- [86] E. V. Ramos-Fernandez, M. Garcia-Domingos, J. Juan-Alcañiz, J. Gascon, and F. Kapteijn, "MOFs meet monoliths: Hierarchical structuring metal organic framework catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 391, no. 1–2, pp. 261–267, 2011.
- [87] S. Aguado, J. Canivet, and D. Farrusseng, "Engineering structured MOF at nano and macroscales for catalysis and separation," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 21, p. 7582, 2011.
- [88] G. Zhang, T. Zhang, X. Zhang, and K. Lun, "Continuous flow ZIF-8/NaA composite membrane microreactor for efficient Knoevenagel condensation," *Catal. Commun.*, vol. 68, pp. 93–96, 2015.
- [89] T. Zhang *et al.*, "Core-shell Pd/ZSM-5@ZIF-8 membrane micro-reactors with size selectivity properties for alkene hydrogenation," *Catal. Today*, vol. 236, pp. 41–48, 2014.
- [90] L. A. Truter, J. Juan-Alcañiz, F. Kapteijn, T. A. Nijhuis, J. Gascon, and J. C. Schouten, "Metal-Organic Framework Capillary Microreactor for Application in Click Chemistry," *ChemCatChem*, vol. 8, pp. 1692–1698, 2016.
- [91] N. Steinfeldt, N. Dropka, D. Wolf, and M. Baerns, "Application of multichannel microreactors for studying heterogeneous catalysed gas phase reactions," *Inst. Chem. Eng.*, vol. 81, no. A, pp. 735–743, 2003.

## CAPITULO 2

### Procedimientos experimentales

*En este capítulo se especifican las metodologías de síntesis y condiciones de preparación de las películas de MOF, reactivos utilizados, obtención de sustratos con micro-canales, características y montaje del módulo del micro-reactor, equipo de evaluación y condiciones de los ensayos catalíticos. Se describen los equipos y dispositivos empleados. Posteriormente, se presentan las técnicas de caracterización utilizadas y se mencionan brevemente sus principios de operación, indicando aspectos particulares del análisis respecto a las muestras estudiadas.*

---

## 1. Materiales

### 1.1. Sustratos metálicos

Se utilizaron cuatro clases diferentes de sustratos metálicos en forma de láminas, que fueron cortados en trozos de 2,5 cm de largo y 2 cm de ancho:

- *Cobre*: En láminas de cobre electrolítico de 100  $\mu\text{m}$  de espesor (Cu 99,9 % min). Este sustrato, se obtuvo de un proveedor local de materiales no ferrosos comunes (Almada S.R.L.).
- *Latón (aleación de Cu y Zn)*: En láminas de 50  $\mu\text{m}$  de espesor (Cu 70 %: Zn 30 %, Pb 0,07 % max., Fe 0,05 % max.). Este sustrato, se obtuvo de un proveedor local de materiales no ferrosos comunes (Almada S.R.L.).
- *Fecralloy (aleación de Fe, Cr y Al)*: En láminas de 50  $\mu\text{m}$  de espesor (Fe 72,6 %; Cr 22 %; Al 4,8 %, Si 0,3 %, Y 0,3 %). Marca FeCrAlloy® de la firma Goodfellow.
- *Aluminio*: En láminas de 50  $\mu\text{m}$  de espesor, Aluminio 1050 (Al 99,5 %, Si 0,25 %, Fe 0,40 %, Cu 0,05 %, Mn 0,05 %, Mg 0,05 %, Zn 0,05 %, Ti 0,03 %). Este sustrato, se obtuvo de un proveedor local de materiales no ferrosos comunes (Almada S.R.L.).

### 1.2. Sustratos cerámicos

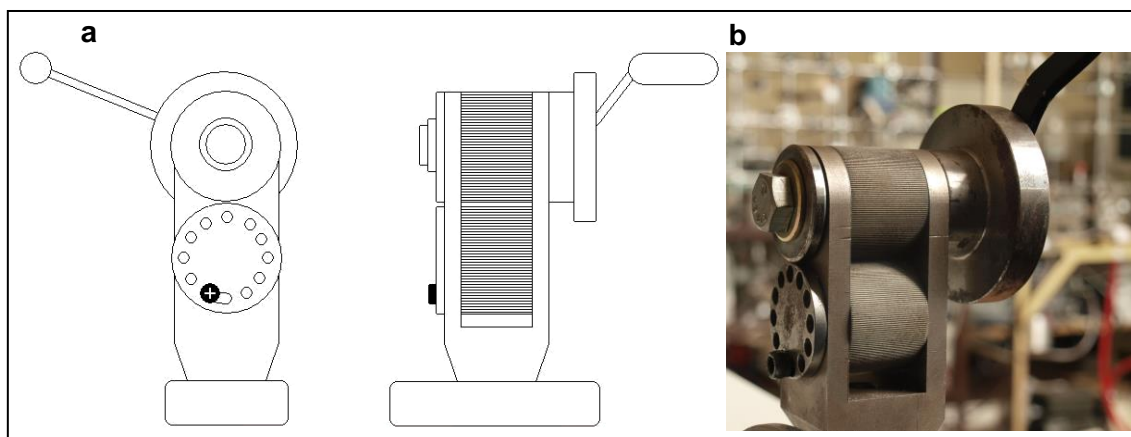
Se emplearon algunos sustratos de materiales cerámicos a los fines de efectuar comparaciones y realizar un análisis del proceso de síntesis de las películas. Estos sustratos cerámicos fueron:

- *Discos cerámicos de  $\alpha$ -alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) porosa*: Inocermic ([www.inocermic.de](http://www.inocermic.de)). Espesor 2 mm, porosidad abierta 28%, diámetro medio de poro 1,8  $\mu\text{m}$ . Se utilizaron trozos cortados a partir de los discos.
- *Monolitos de cordierita*: La cordierita es un silicato de magnesio y aluminio de fórmula  $\text{Al}_3\text{Mg}_2\text{AlSi}_5\text{O}_{18}$ , con una composición estequiométrica 13,8% de MgO, 34,8% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 51,4% de  $\text{SiO}_2$ . El sustrato cuenta con canales de 1 mm de ancho y fue cortado de un trozo de monolito comercial marca Corning.

## 2. Metodologías

**2.1. Acondicionamiento y limpieza del sustrato:** Todos los sustratos fueron lavados en primera instancia con agua jabonosa mediante un cepillado suave con un cepillo pequeño, en ambas caras de la lámina. Luego fueron enjuagados en agua destilada y se llevaron a ultrasonido en agua por 5 min. Finalmente, se secaron en aire y quedaron listos para los siguientes pretratamientos.

**2.2. Micro-plegado:** Se fabricó una plegadora, especialmente diseñada, para realizar un micro-plegado de los sustratos metálicos en forma de láminas (Figura 1a). El dispositivo consta de una base que se sujeta a una superficie firme y sobre esta base se apoya el cuerpo de la plegadora, en el que se ubican dos rodillos dentados con dientes micrométricos. Estos rodillos de acero inoxidable fueron hechos fabricar mediante el método de electroerosión, para lograr un perfil de diente y un paso de dimensiones micrométricas. En la Figura 1b se presenta una foto en la que pueden observarse en perspectiva los rodillos dentados.



**Figura 1. a) Esquema de vista frontal (izquierda) y lateral (derecha) de la micro-plegadora; b) Fotografía con acercamiento al sistema de rodillos.**

El rodillo inferior posee una rueda lateral con la cual se regula la posición del mismo a fines de modificar la distancia a la que se encuentra del rodillo superior. Con esto se puede modificar la presión sobre las láminas y optimizar las condiciones de plegado. Esta rueda se encuentra provista de un tornillo ajustable para fijar la posición.



El rodillo superior es fijo y posee una manija con la cual se acciona la plegadora. Para proceder al plegado se coloca una lámina cortada con las dimensiones exactas para obtener un sustrato micro-plegado con un ancho de exactamente 20 mm. Esto se logra colocando una lámina con un ancho un 20 % mayor, dado que el plegado acorta el sustrato. Las láminas a plegar se envuelven previamente en un papel vegetal para que no entre en contacto con la superficie dentada del rodillo y para lograr un firme ajuste a la plegadora sin que se corte o marque la lámina. El procedimiento de plegado fue optimizado y esto se expone en el Capítulo 4.

### 2.3. Pretratamientos

*Láminas lisas:* Los sustratos lavados fueron lijados con lija al agua N° 1000 en ambos lados de cada lámina, efectuando movimientos circulares y por un tiempo de un minuto a cada lado. Luego, se los sumergió en agua primero y posteriormente en acetona en un baño ultrasónico, con el fin de eliminar restos inorgánicos y orgánicos de las superficies. Finalmente, se los secó con N<sub>2</sub>.

*Láminas micro-plegadas:* En los sustratos en base a cobre se efectuó un pretratamiento ácido de limpieza. Para esto se sumergió la lámina en un vaso conteniendo HCl 5% p/p durante 10 min. Luego, se lavó con agua destilada y se dejó en ultrasonido por 15 min. Posteriormente, se retiró y escurrió mediante el empleo de un papel absorbente y finalmente se lo secó con N<sub>2</sub>. Los sustratos de cobre y latón micro-plegados así tratados, quedaron listos para las experiencias de síntesis del MOF.

En las láminas plegadas de Aluminio, se efectuaron pretratamientos con soluciones de NaOH o HCl, ambas al 5 %p/p. Estos tratamientos fueron optimizados para obtener el crecimiento del MOF, como se discute en el Capítulo 6. En el tratamiento, se sumergió la lámina en la solución con agitación magnética. Luego, se lavó con agua y se dejó en ultrasonido por 15 min. Tras escurrir con papel absorbente, se secó con N<sub>2</sub>.

*Siembra de los sustratos para síntesis secundaria:* Para realizar la siembra por frotado (*rubbing*) sobre las láminas lisas se emplearon cristales de ZIF-8 de origen comercial (Basolite Z 1200, Aldrich LOT 545328-199; C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>Zn; CAT- 69,134-8), los cuales se

colocaron sobre las láminas y se frotaron durante unos minutos sobre ambas caras del sustrato. El frotado se realizó colocando una porción de ZIF-8 sobre la lámina y luego se frotó con movimientos circulares con la mano provista de guantes libre de polvo. Luego, para eliminar el exceso de cristales, se cepilló suavemente con pincel.

## **2.4. Síntesis solvotérmica**

### **Dispositivos experimentales**

*Autoclave:* Este elemento se empleó para realizar las síntesis de las películas y consiste básicamente en un cilindro de acero inoxidable, con un espesor de pared lo suficientemente grueso como para soportar altas presiones, con una tapa a rosca y un fondo móvil. Dentro de éste, se colocó un vaso de teflón, de aproximadamente 60 cm<sup>3</sup> de volumen interno (en donde se coloca el gel de síntesis), que ajusta perfectamente en el interior del cuerpo de acero. Este recipiente de teflón posee una tapa del mismo material y es donde se colocan los sustratos para realizar las síntesis solvotérmicas.

*Estufa:* Para realizar las síntesis con un control preciso de temperatura, se utilizó una estufa marca DALVO, modelo Sp343-PID, con controlador de temperatura electrónico digital PID (versión 3.0x), con precisión 0,1 °C.

*Baño ultrasónico:* Este equipo se utilizó tanto para la limpieza las láminas antes de la síntesis como para los ensayos de estabilidad de las películas sintetizadas. Las ondas ultrasónicas del fondo del baño penetran en el medio líquido (agua) creando burbujas microscópicas que colapsan liberando gran cantidad de energía. Dicha energía es la que golpea en la superficie de la muestra y este efecto es el que se aprovecha, tanto para liberar partículas de impurezas presentes en el sustrato (tratamiento de limpieza), como también para evaluar el nivel de estabilidad mecánica de la película de MOF sintetizada.

### **Protocolos de síntesis**

En los estudios de crecimientos de películas del MOF se utilizaron 3 protocolos reportados para obtener cristales de ZIF-8, para la preparación de las mezclas de síntesis y tratamiento solvotérmico:

*Protocolo 1 (DMF):* N,N-Dimetilformamida 99% (DMF), Fórmula:  $C_3H_7NO$ , CAS: 68-12-2, SIGMA-ALDRICH; 2-metilimidazol (Mim), Fórmula:  $C_4H_6N_2$ , CAS: 693-98-1, SIGMA-ALDRICH, Nitrato de Zinc hexahidratado (Zn), Fórmula:  $N_2O_6Zn \cdot 6H_2O$ , CAS 10196-18-6, SIGMA-ALDRICH. Relación molar Zn:Mim:solvente = 1:1:286 [1].

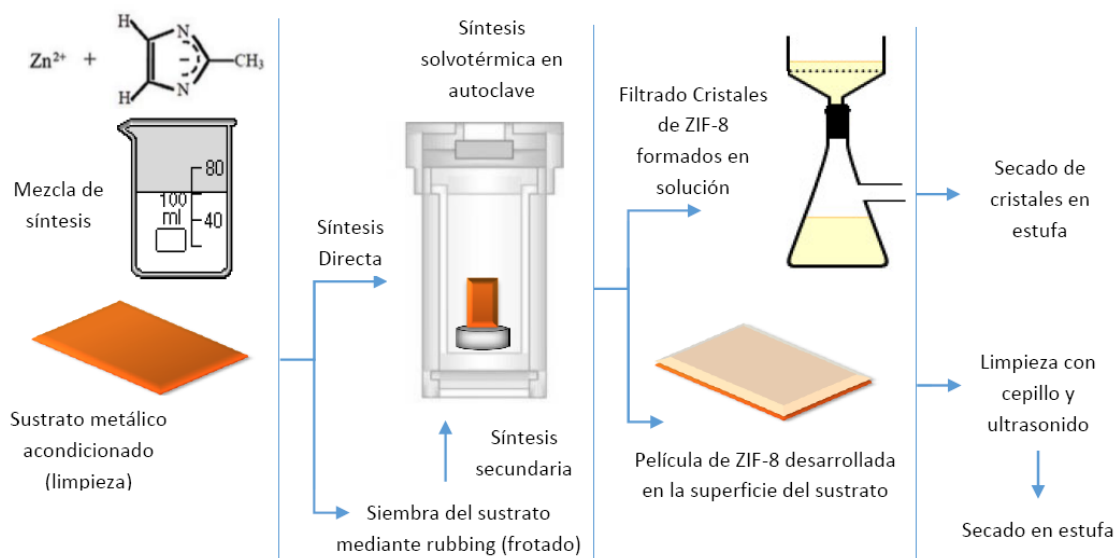
*Protocolo 2 (Agua):* Agua desionizada, 2-metilimidazol, Fórmula:  $C_4H_6N_2$ , CAS: 693-98-1, SIGMA-ALDRICH, Nitrato de Zinc hexahidratado, Fórmula:  $N_2O_6Zn \cdot 6H_2O$ , CAS 10196-18-6, SIGMA-ALDRICH. Relación molar Zn:Mim:solvente 1:57:4552 [2].

*Protocolo 3 (Metanol):* Metanol (Cicarrelí pro-análisis), Mim, Nitrato de Zinc hexahidratado, acetato de sodio (Ac) (Cicarrelí pro-análisis). Relación molar Zn:Ac:Mim: solvente: 1:x:2:845 [3] (dónde x: 0, 1, 2, 4 y 8).

*Metodología:* Las mezclas de reacción preparadas según los 3 protocolos anteriores se procesaron de la misma forma: las soluciones de 2-metilimidazol (Mim) y nitrato de Zinc hexahidratado se disolvieron separadamente en el respectivo solvente bajo agitación hasta disolución de los sólidos. En el caso del Protocolo 3 además se adicionó acetato de sodio a la solución de Mim y luego, ambas soluciones se mezclaron y se colocaron en el recipiente de teflón del autoclave. Dentro de dicho recipiente se colocó el sustrato que fue sujetado en forma vertical mediante un soporte de teflón. Posteriormente, se llenó con la mezcla de síntesis hasta un nivel de líquido unos 2 cm por encima del borde superior de la lámina, tras lo que se cerró herméticamente (Figura 2). Se realizaron diferentes tratamientos variando la temperatura (70 °C-140 °C) y tiempo de síntesis (2 h-48 h).

Finalizada la síntesis se dejó enfriar el autoclave bajo chorro de agua tras lo cual se retiraron las láminas y se lavaron y cepillaron suavemente bajo agua con un cepillo de cerdas suaves. Posteriormente, se llevaron a un breve tratamiento en ultrasonido (metanol, 30 s) para eliminar restos de reactivos y/o residuos depositados sobre la superficie de los sustratos, con el fin de que no interfieran en la caracterización de la película sintetizada. También, se recuperó el sólido producido en la solución mediante

un filtrado del gel a través de un Buchner, con un kitasato conectado a una trompa de vacío. Finalmente, todas las muestras se secaron en una estufa a 70 °C durante 24 h.



**Figura 2. Esquema del procedimiento de síntesis y tratamiento en autoclave.**

### 3. Técnicas de caracterización

#### 3.1. Difracción de Rayos X (XRD)

*Principio de funcionamiento:* La interacción entre la radiación X y los electrones de la materia que la atraviesa da lugar a una dispersión. Cuando un rayo X alcanza la superficie de un cristal a cualquier ángulo, una porción es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra en la segunda capa de átomos donde otra vez una fracción de la radiación es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa. Aquí, tienen lugar las interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados. El efecto acumulativo de esta dispersión desde los centros regularmente espaciados es la difracción del haz. Los requisitos para que se produzca la difracción de los rayos X son: (i) que el espaciado entre las capas de átomos o los planos del cristal “d” sea aproximadamente de la misma magnitud que la longitud de onda de la radiación incidente “ $\lambda$ ”, y (ii) que los planos del cristal o centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular. Estas condiciones se resumen en la siguiente fórmula:  $2d\sin\theta = \lambda n$ , ecuación conocida como

ley de Bragg. Esta técnica proporciona un medio adecuado y práctico para la identificación de compuestos cristalinos.

*Equipo utilizado y condiciones de operación:* Difractómetro de rayos X marca SHIMADZU, modelo XD-D1. La fuente es un tubo de rayos X con ánodo de Cobre con un rango de voltaje del generador dentro del tubo (aceleración de electrones hacia el ánodo de Cu del cual se desprenden rayos X primarios) de 20 a 60 kV. Posee un rango de corriente de la lámpara dentro del tubo (la cual proporciona los electrones que son acelerados hacia el ánodo) de 5 a 100 mA. Posee un rango angular de trabajo del goniómetro (tipo horizontal) de 30° a 160°. El rango de banda de radiación es seleccionada por un filtro de Níquel. Dispone de sistemas de 3 ranuras intercambiables (slits). Se utilizaron las siguientes ranuras: de divergencia (2°), de dispersión (2°), de recepción (0,6°). Detector: contador por centelleo (centellador de NaI). Las condiciones de operación fueron: voltaje: 30 kV, corriente: 40 mA, rango de trabajo ( $2\theta$ ): 5°-50°, velocidad de barrido: 2°C/min en modo continuo.

La muestra (lámina), se colocó al ras de un portamuestras de aluminio provisto de una ventana, y este conjunto se colocó en el equipo para su análisis. Dado que el análisis con este instrumento se efectúa en el plano de la superficie del portamuestra, se suplementó el mismo con un trozo del mismo material a analizar. Esta técnica se utilizó para identificar las fases cristalinas presentes, el grado de cristalinidad del MOF y la orientación cristalográfica preferencial. Adicionalmente, para estudiar la estabilidad térmica de la película se efectuó XRD con temperatura programada (TXRD) con las mismas condiciones de barrido usando un difractómetro Bruker D8 Advance equipado con un detector Lynx en flujo de Helio entre 200 °C y 500 °C, tomando medidas luego de 15 min de estabilización a cada temperatura.

La asignación de las señales XRD de los difractogramas, para el caso de las fases de óxidos y metales, fueron efectuadas mediante comparación con fichas JCPDS de base de datos con el software LOGIC®. Para corroborar la fase del MOF, se recurrió a la comparación con el difractograma teórico simulado a partir de sus datos cristalográficos, obtenido de la base de datos del Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC). Para ello se utilizó el software Diamond 3.2 (Crystal Impact GbR, Bonn, Germany). También se utilizó para comparación el patrón de difracción experimental obtenido del MOF en polvo de origen comercial (Basolite Z 1200).

### 3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

*Principio de funcionamiento:* Un barrido con un haz de electrones de energía elevada incide sobre la superficie de la muestra. Como consecuencia de ello se producen diversos tipos de señales. Las utilizadas en SEM son las correspondientes a electrones retrodispersados y secundarios. La imagen SEM se reconstruye a partir de los electrones secundarios desprendidos de la superficie de la muestra o retrodispersados. El microscopio electrónico de barrido proporciona información morfológica y topográfica de las superficies de los sólidos.

*Equipos utilizados y condiciones de operación:* un equipo utilizado fue un JEOL modelo JSM-35C (CCT Santa Fe) utilizando un voltaje de aceleración de 20 kV. Con este instrumento, se obtuvieron imágenes de la microestructura de los recubrimientos, lo que permitió conocer su disposición sobre el soporte, espesor y homogeneidad de los mismos. También se utilizaron un FEG-SEM FEI NanoNova (CAB) operado a 20 keV el cual permitió obtener magnificaciones de 250000 x, un SEM Leo 1450 VP (UNSL) y un SEM de banco Phenom ProX (FIQ-UNL) que opera con un detector de alta sensibilidad de electrones de retrodispersión (análisis composicional y topográfico).

Las muestras metálicas se cortaron en tiras pequeñas y se doblaron en forma de L con el objeto de estudiar la superficie y la sección transversal. Éstas, se adhirieron al portamuestra metálico con pintura de plata y en algunos casos se recubrieron con una delgada película de oro. Este fino recubrimiento (realizado por *sputtering* en una cámara de vacío) se realizó para incrementar la definición de las imágenes.

### 3.3. Análisis elemental de rayos X por sonda de electrones (EPMA)

*Principio de funcionamiento:* En esta técnica se emplea una microsonda de electrones que estimula la emisión de rayos X mediante el enfoque de un haz estrecho de electrones (acelerados entre 15 y 35 kW) sobre la superficie de la muestra. Se utilizaron los Microscopios Electrónicos de Barrido que vienen equipados con sistemas dispersivos en energía, y permiten realizar análisis químico elemental por rayos X. El análisis de microsonda electrónica EPMA es una técnica no destructiva de análisis elemental, la cual permite el análisis químico cualitativo y semi-cuantitativo de sustancias sólidas a escala micrométrica. La metodología analítica empleada considera

como el cien por cien al total de elementos presentes detectados. La distribución porcentual se expresa sobre la base de esta consideración.

*Equipos utilizados y condiciones de operación:* Uno de los instrumentos fue un equipo dispersivo en energía marca EDAX, acoplado al SEM JEOL modelo JSM-35C. Permite detectar elementos cuyo número atómico está comprendido entre 11 (Na) y 96 (Ur). El software del sistema EDAX permite el cálculo semicuantitativo de los elementos, empleando el método SEMIQ, que no requiere el empleo de estándares. Los patrones de rayos X se obtuvieron con una tensión de aceleración de 20 kV. También se realizaron análisis con un equipo dispersivo en energía (EDS) Génesis 2000, acoplado al Leo 1450 VP y un sistema EDAX acoplado al equipo FEG-SEM FEI NanoNova, que nos permitió determinar elementos de número atómico menores a 11, incluyendo C (6), N (7) y O (8). Además se utilizó el sistema de análisis con un espectrómetro dispersivo en energía (EDS) integrado al SEM de banco Phenom ProX. Los análisis se realizaron en cortes transversales del recubrimiento para conseguir la composición global elemental y también en áreas seleccionadas más pequeñas en diferentes ubicaciones, para determinar el perfil de concentración elemental en el espesor. Las zonas de muestreo fueron franjas de entre 1 y 3 micrones de ancho en el espesor del recubrimiento, tomando la zona baja (adyacente de la superficie de la lámina), la zona media y la zona superior del recubrimiento.

### **3.4. Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)**

#### **IR en Modo Transmisión**

*Principio de funcionamiento:* La espectroscopia infrarroja es una técnica que provee información acerca del enlace químico y la estructura molecular de los materiales. Esta técnica se basa en el hecho de que al exponer una molécula a radiación infrarroja, ésta absorbe energía a frecuencias características que son propias de la molécula donde los enlaces entre átomos o grupos de enlaces que la constituyen vibran a frecuencias características. Hay diferentes modos normales de vibración en las moléculas que llevan asociado un movimiento característico de los átomos. Hay dos formas vibracionales fundamentales: estiramientos (*stretching*), en el que se observa una continua variación de la distancia entre dos átomos, pero en movimientos lineal a lo

largo del eje del enlace; y deformación (*bending*), a la variación de la posición de los átomos, con respecto al eje del enlace original.

*Equipo utilizado y condiciones de operación:* Equipo Shimadzu modelo IRPrestige-21 con transformada de Fourier y detector DTGS. Los espectros se obtuvieron registrando la absorbancia de las señales en función de la longitud de onda, en el rango de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Los espectros fueron obtenidos con resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  y 40 scan. Esta técnica fue utilizada como herramienta en la identificación de las especies presentes en los cristales recuperados de la síntesis, fundamentalmente para detectar modificaciones de los enlaces luego de someter la muestra a diferentes tratamientos o atmósferas. La preparación consistió en mezclar la muestra (6 mg) con KBr (66 mg) (Sigma-Aldrich, calidad espectroscópica) en un mortero de ágata para lograr una muestra homogénea y luego se prepararon pastillas auto-soportadas mediante un pastillador, que permite obtener discos de un espesor controlado para el análisis. Este dispositivo se colocó en una prensa hidráulica a 2  $\text{TN/cm}^2$  durante un minuto, para lograr pastillas con un espesor delgado, casi transparente.

#### **IR en modo Reflectancia Difusa (DRIFTS)**

*Principio de funcionamiento:* La reflexión difusa es un proceso complejo que tiene lugar cuando un haz de radiación incide sobre la superficie de una muestra. Tiene lugar una reflexión especular en cada superficie plana. Sin embargo, como hay muchas superficies de éstas y se encuentran aleatoriamente orientadas, la radiación se refleja en todas las direcciones. La radiación reflejada que emerge de la muestra es recogida por un espejo cóncavo y dirigida hacia el detector del espectrómetro. A pesar que la técnica es usualmente empleada para analizar polvos, se pudieron obtener muy buenos espectros de las películas delgadas depositadas sobre los sustratos. De esta forma fue posible investigar los modos vibracionales de la película de MOF directamente sobre el sustrato sobre el cual se sintetizó. Los espectros fueron obtenidos con resolución de 2  $\text{cm}^{-1}$ , 40 scan, en absorbancia. En este modo de análisis, la baja intensidad de la señal de reflectancia, requiere el empleo de detectores más sensibles, y este equipo cuenta con un segundo detector de mayor sensibilidad (MCT).

*Equipo utilizado y condiciones de operación:* Equipo Shimadzu modelo IRPrestige-21 con transformada de Fourier y detector MCT que se refrigera con  $\text{N}_2$  líquido durante la adquisición de los espectros. La película del MOF soportada se colocó sobre el crisol



portamuestra del módulo DRIFT, que luego se cubrió con los espejos cóncavos de la esfera de recolección de radiación. La experiencia se efectuó con la muestra expuesta al medioambiente, por lo que previamente se realizó un background (BKG) empleando un disco de material reflectante. Se efectuaron ensayos DRIFTS en temperatura con un equipo Bruker Equinox 55 con detector MCT. La muestra se colocó en la cámara con flujo de He y se programó una rampa de calentamiento desde temperatura ambiente hasta 400 °C. La medición comenzó con una rampa de 5°/min adquiriéndose espectros a intervalos de 5 a 10 min. Previo a las mediciones se tomó un espectro de una muestra de alúmina pulida como background.

### 3.5. Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS)

*Principio de funcionamiento:* La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X consiste básicamente en la excitación, mediante un haz de rayos X, de los niveles internos de los átomos, provocando la emisión de fotoelectrones de la superficie, los cuales tienen energías características de los tipos de átomos presentes en la superficie.

La profundidad de penetración de los rayos X es de 1-5 nm, por lo que es considerada una técnica de análisis superficial. La diferencia entre la energía del haz emitido ( $h\nu$ ) y la energía cinética (EC) con la que el fotoelectrón sale luego de interaccionar con la muestra, permite determinar la energía de enlace (EE) de los átomos de la muestra en estudio. La expresión que se asocia a este fenómeno es  $EE = h\nu - EC$ , donde  $h$  es la constante de Planck y  $\nu$  la frecuencia de la onda. Cuando se emite un fotoelectrón, un electrón del nivel energético superior cae a la vacante del orbital interno, provocando un exceso de energía que da lugar a la emisión de un segundo electrón o electrón Auger. Esta técnica permite investigar la composición química superficial de las películas y el estado de oxidación de los elementos. También permite estudiar la evolución y la interacción superficial de los elementos activos incorporados.

*Equipo utilizado y condiciones de operación:* Los análisis se realizaron en un módulo Multitécnica Specs equipado con una fuente de rayos X dual Mg/Al y un analizador hemiesférico PHOIBOS 150 en el modo transmisión analizador fijo (FAT). Los espectros se obtuvieron con una energía de paso de 30 eV y un ánodo de Mg operado a 200 W. La presión durante la medida fue menor a  $2 \times 10^{-8}$  mbar. Las muestras fueron soportadas sobre el portamuestras del instrumento y sometidas a evacuación en vacío

de  $10^{-3}$  mbar durante 15 min a 150 °C en la cámara de carga. Posteriormente, se evacuaron durante 2 h en ultra alto vacío previo a las lecturas. Se usó como referencia interna el pico de C 1s a 284,8 eV y los espectros se adquirieron en las regiones del Cu2p, C1s, N1s, O1s, Zn2p, Ag3d y Al2p. Para precisar las asignaciones, se utilizó también como referencia interna Si de óxido de silicio nanométrico (SiO<sub>2</sub> Aerosil 200). La energía cinética (EC) en las regiones de ZnLMM, CuLMM y AgMNN de las transiciones Auger también fue analizada. El procesamiento de los datos y la deconvolución de picos se realizaron utilizando el software Casa XPS. Los picos se ajustaron mediante una forma de onda Gaussiana-Lorentziana (70:30) después de restar una base de tipo Shirley tras lo cual también se determinó el área por integración.

*Análisis cuantitativo:* El cálculo de las concentraciones relativas entre dos elementos se obtiene a partir de la integración de las señales de XPS. El área correspondiente para un determinado átomo (i), es igual a la intensidad del fotoelectrón del átomo i de energía cinética  $EK_i$ , cuya expresión se muestra en la Ecuación II.1:

$$I_i = J(h\nu) \cdot N_i \cdot \sigma_i^x(h\nu, \Theta, x) \cdot \lambda(EK_i) \cdot T(EK_i) \quad \text{Ec. II.1}$$

Donde:

$I_i$  = intensidad del fotoelectrón del átomo i de energía cinética  $EK_i$ .

$J$  = flujo incidente de rayos X en la muestra a una energía característica ( $h\nu$ ).

$N_i$  = densidad de átomos de la especie i.

$\sigma_i^x$  = sección de fotoionización del nivel x de la especie i.

$\Theta$  = ángulo de eyección del electrón [radianes].

$\lambda(EK_i)$  = camino libre medio inelástico del fotoelectrón de energía cinética  $EK_i$ .

$T(EK_i)$  = transmisión del analizador de energía cinética  $EK_i$ .

Esta expresión es válida para superficies planas y materiales homogéneos. Si se realiza el cociente entre dos clases de átomos, y se despeja la relación de sus

densidades atómicas (concentración relativa), se obtiene la Ecuación II.2 (que utiliza el programa Casa XPS para el cálculo de las concentraciones relativas):

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A \cdot \sigma_B^X \cdot \lambda(EK_B) \cdot T(EK_B)}{I_B \cdot \sigma_A^X \cdot \lambda(EK_A) \cdot T(EK_A)} \quad \text{Ec. II.2}$$

### 3.6. Microscopio de configuración estereoscópica: Estereomicroscopio

Para realizar inspecciones generales de los recubrimientos y observar los efectos de las evaluaciones de estabilidad mecánica, se utilizó un estereomicroscopio Leica S8 APO con cámara digital EC3 de adquisición de imágenes. Con este instrumento se pueden visualizar los objetos en perspectiva tridimensional y tiene como ventaja una gran profundidad de campo, a diferencia de los microscopios ópticos tradicionales. Fue adecuado para determinar la reproducibilidad del proceso de micro-plegado ya que se adquirieron micrografías representativas de secciones transversales de los sustratos micro-plegados en las zonas centrales y extremas. Sobre dichas micrografías se efectuaron mediciones, obteniéndose en forma estadística las dimensiones fundamentales de los micro-canales.

### 3.7. Espectroscopia de absorción atómica (AAS)

Fue realizada con un analizador Perkin Elmer 800. El equipo está compuesto por una fuente de radiación; un atomizador o llama generada a partir de acetileno y aire, que en condiciones oxidantes alcanza una temperatura suficiente para que la muestra que ingresa a ella, arrastrada por los gases que alimentan la llama, sufra procesos de desolvatación y ruptura de enlaces hasta quedar como especies atómicas disueltas. Además cuenta de un monocromador (prisma y rendija) que separa las líneas de absorción de las demás líneas espectrales emitidas por la lámpara y un detector. Mediante espectroscopía de absorción atómica se cuantificó la cantidad de especies de cobre disueltas en el seno del líquido durante la síntesis solvotérmica de las películas, para ello se recuperó el líquido luego de la síntesis separándose por filtración los cristales producidos.

### 3.8. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

*Principio de funcionamiento:* AFM se basa en la medición de la fuerza interactiva entre una punta (tip o sonda) y la superficie de la muestra, utilizando sondas especiales constituidas por un cantiléver elástico con una punta afilada en el extremo. La fuerza aplicada a la punta por la superficie, da lugar a la flexión del cantiléver. Midiendo la deflexión de éste, es posible evaluar la fuerza interactiva entre la superficie y la punta. Para adquirir una topografía superficial se utilizan métodos ópticos, que detectan la deformación del cantiléver. El sistema óptico está alineado de tal manera que el haz emitido por un láser de diodo se enfoca en el cantiléver y el haz reflejado golpea el centro de un fotodetector. Los fotodiodos divididos en cuatro secciones se utilizan como fotodetectores sensibles a la posición. En un AFM, se distinguen tres modos de operación básicos que son el modo de contacto, contacto intermitente o *tapping* y no-contacto. En el modo de contacto intermitente (utilizado en esta Tesis) se aplica una señal sinusoidal, haciendo oscilar a la punta a su frecuencia de resonancia. Los barridos se efectúan a una amplitud de oscilación constante, denominada amplitud de trabajo o Asp ( $sp = \text{setpoint}$ ). El escáner de barrido sube y baja (en Z) para mantener esa amplitud constante en todo momento. El movimiento vertical del tubo de barrido, proporciona la imagen topográfica (Imagen de Alturas). Por otra parte, por efecto de la interacción de la punta con los distintos constituyentes de la muestra, se produce un cambio en la fase de la onda sinusoidal aplicada. El registro de este desfase, permite obtener la denominada Imagen de Fase. El cambio en la fase de la señal sinusoidal está relacionado con las propiedades mecánicas y viscoelásticas del material bajo observación. Por ello, la denominada “Imagen de fase” está relacionada con los constituyentes (fases) del material bajo observación.

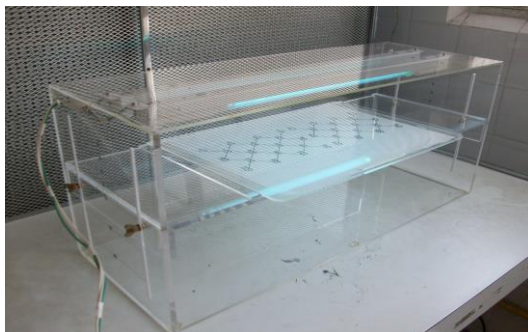
*Equipo utilizado y condiciones de operación:* Se empleó un instrumento Agilent 5400 (Keysight Technologies, USA) con cantiléver estándar de Si de 125  $\mu\text{m}$  de longitud (modelo Tap300AI-G, Budget Sensors, Bulgary) en modo contacto intermitente (frecuencia de oscilación: 295 kHz). Se analizó la superficie de los sustratos antes y después de la formación de la película de ZIF-8, obteniéndose imágenes de topografía y fase.

#### 4. Ensayos catalíticos

##### 4.1. Impregnación con especies activas/tratamiento de activación

Las películas de MOF sintetizadas sobre cobre se activaron mediante la incorporación de especies de plata, que se efectuó mediante impregnación a humedad quasi-incipiente con soluciones etanólicas de  $\text{AgNO}_3$  de concentraciones conocidas (0,01; 0,02 y 0,03 M). Esto se llevó a cabo adicionando gota a gota un volumen exacto de solución sobre el recubrimiento del MOF de forma de obtener la masa (en mg) de Ag requerida para cada lámina: (0,23; 0,46; 0,69) para las concentraciones 0,01; 0,02 y 0,03 M, respectivamente. El goteo se efectuó primero de un lado de la lámina y luego del otro, de tal forma de impregnar todo el recubrimiento del MOF con el precursor. Inmediatamente después, se efectuó un tratamiento mediante radiación ultravioleta (UV) con el fin de efectuar una reducción y la intención de obtener nanopartículas de Ag. El equipo (Figura 3) cuenta con una base de acrílico y posee dos lámparas de luz ultravioleta de uso industrial (TUV 15 W T8, Philips) de longitud de onda 254,3 nm de 15 W cada una. Presenta una plataforma móvil que puede fijarse a diferentes distancias de la fuente de emisión (desde 2 a 20 cm), sobre la que se ubica el material a irradiar. Este diseño permite medir a diferentes distancias de la lámpara la energía radiante. Además cuenta con una grilla con distintas posiciones donde se encuentran tabuladas las radiaciones de emisión ( $\text{W/m}^2$ ). Luego, según la distancia y posición a la que se coloca la muestra es posible conocer la Irradiación de emisión sobre ésta. En este caso se colocó la muestra (lámina con película de MOF) en una posición tal que la irradiación fue de  $2,3 \text{ W/m}^2$  y se irradió cada lado de la superficie durante 30 min.

También, en el caso de las películas sintetizadas sobre láminas de aluminio éstas se activaron con especies de platino. Se siguió un procedimiento de impregnación análogo al descrito anteriormente, con una solución de  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ , adicionado por goteo de cada lado de la lámina con la película de MOF, de tal forma de obtener cargas de Pt entre 1 a 5 % p/p. Los precursores incorporados se sometieron a una reducción in-situ previo al ensayo catalítico empleando una corriente de He o  $\text{H}_2$  a  $300^\circ\text{C}$ .



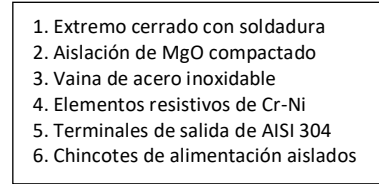
**Figura 3: Equipo de radiación UV-C.**

#### **4.2. Módulo micro-reactor**

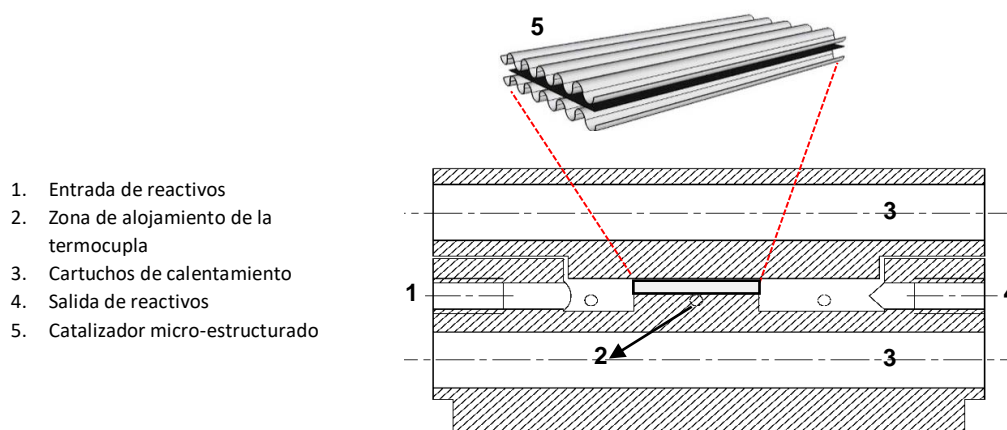
Para esta Tesis se fabricó un módulo micro-reactor, de diseño propio, que permitió la caracterización catalítica de las unidades con películas de MOF. Este módulo, luego se acopló a un sistema de flujo con entrada y salida de gases y sistema de cuantificación, como se mostrará posteriormente. El mismo fue fabricado por el Servicio de Mecánica de Precisión del Instituto de Nanociencia de Aragón (Universidad de Zaragoza, España). Está conformado por dos piezas construidas en latón; la base y la tapa (Figura 4a) se acoplan mediante ocho tornillos que atraviesan el módulo en su totalidad y posee una junta de grafito que sella completamente estas dos piezas con el fin de evitar pérdida de flujo. Estas juntas (Grafilit SF, Donit Tesnit, [www.denittesnit.si](http://www.denittesnit.si)) fueron fabricadas a medida para el micro-reactor, con un espesor de 1 mm (Figura 4b).

En un extremo del cuerpo de la base se tiene la zona de entrada de gases. Ésta, posee una forma cónica con el fin de direccionar el flujo uniformemente a la zona de reacción mientras que en el otro extremo y de forma convexa, se encuentra la salida de gases (Figura 4c). En la zona central de la base se encuentra un sector de exactamente 25 mm x 20 mm donde se alojan las unidades catalíticas. La tapa termina de cerrar perfectamente el alojamiento del módulo, de tal forma que la altura de la sección de paso de los gases es de exactamente 2 mm. Las dos piezas (tapa y base) son calefaccionadas por cartuchos (Termoquar, 1000 W, vaina de acero inoxidable; [www.termoquar.com](http://www.termoquar.com)), que fueron fabricados a medida de 12,75 mm de diámetro y 15 cm de longitud (Figura 4d). En la base del módulo de alojamiento se disponen lateralmente tres orificios destinados a insertar termocuplas para el control y medición de la temperatura durante la reacción. El orificio central se encuentra precisamente centrado e inmediatamente debajo del sector de alojamiento de las películas. Se colocó una termocupla tipo K con vaina de acero AISI 316 de 0,9 mm de diámetro en la zona del alojamiento de las láminas a evaluar y ésta se conectó a un programador-

controlador de temperatura marca Delta B Series, operando en modo PID, al cual también se conectaron los cartuchos calefactores.







**Figura 5. Corte transversal mostrando la colocación de las unidades catalíticas en el módulo.**

#### 4.3. Evaluaciones catalíticas

Las unidades con las películas de MOF se colocaron en el módulo micro-reactor, ensamblando dos láminas catalíticas separadas mediante una lámina inerte de aluminio (Figura 5). En este punto, se tuvo especial cuidado de corroborar el ajuste exacto del sistema de láminas apiladas, para evitar flujos en by-pass. En cuanto al ancho de las láminas, éstas fueron verificadas en su correcto ajuste al módulo antes de proceder a la síntesis de las películas. Además, en cuanto al ajuste de la sección de entrada, se efectuaron mediciones con calibre del conjunto de 3 láminas, para asegurar un espesor total de 2 mm, que es la altura del alojamiento. Una vez armado el módulo, éste se acopló a un sistema de flujo de gases continuo equipado con controladores de flujo másico (Brooks Instruments 4800 series) (Figura 6). La composición de la corriente de reacción para la oxidación de CO fue 1 % de CO, 2 % de O<sub>2</sub> en balance de He y un caudal total de 30 cm<sup>3</sup>/min.

Todas las películas antes de los ensayos catalíticos, inicialmente se pretrataron in-situ en flujo de He a 200 °C por 1 h. Luego, se enfrió en inerte y seguidamente se alimentó la mezcla de reacción. Posteriormente, se corrió un programa de temperatura en forma de rampas y mesetas desde temperatura ambiente (30 °C) hasta 300 °C con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. El programa de temperatura fue escalonado de a 25 °C, manteniendo la temperatura en la meseta por

20 min, en los cuales se efectuaron las mediciones de conversión luego de estabilizar 5 min a cada temperatura. En varios ensayos, las mediciones se efectuaron tanto en programas de temperatura crecientes, seguidos de un programa de temperaturas decrecientes. Esto se utilizó para analizar posibles histéresis. Se analizó la corriente de salida con un cromatógrafo gaseoso Shimadzu GC-2014, equipado con un detector TCD (detector de conductividad térmica) y una columna rellena de zeolita 5A. Se cuantificó la señal cromatográfica de CO, con curvas de calibración previamente efectuadas, luego de pasar por el reactor en posición de by-pass. Las conversiones de CO se

calcularon como  $X_{CO} = \frac{(C_{CO}^0 - C_{CO})}{C_{CO}^0}$ , donde X es la conversión,  $[CO]^0$  y  $[CO]$  son las

concentraciones de gases de entrada (by pass del reactor) y salida (paso por el reactor), respectivamente. En algunos casos Se estimaron velocidades de reacción

considerando niveles de conversión < 15 % mediante  $r = \frac{C_{CO}^0 \cdot X_{CO}}{W_{cat}/F}$ , donde  $W_{cat}$  es la

cantidad de especie activa (Ag o Cu) contenida en el micro-reactor (g) y  $F$  el caudal de los gases de reacción ( $cm^3/s$ ). Además, se calcularon constantes cinéticas de pseudo

primer orden (k) a diferentes temperaturas mediante  $k = \frac{-\ln(1 - X_{CO})}{W_{cat}/F}$ . También se

estimó la Energía de activación (Ea) linealizando la ec. de Arrhenius  $k = A.e^{-\frac{Ea}{RT}}$ . La derivación de estas expresiones se detallan en el Anexo II.

Adicionalmente, se realizaron ensayos de estabilidad a conversiones elevadas durante 24 h. Para tal fin el cromatógrafo dispone de una válvula neumática de inyección automática. En estos ensayos se efectuó la programación de la toma del pulso de gases cada 60 min, durante un período de más de 24 h. Finalmente, las unidades se desmontaron luego de usadas y se caracterizaron para evaluar cambios en las películas producidos durante la reacción mediante diversas técnicas discutidas previamente en este capítulo.

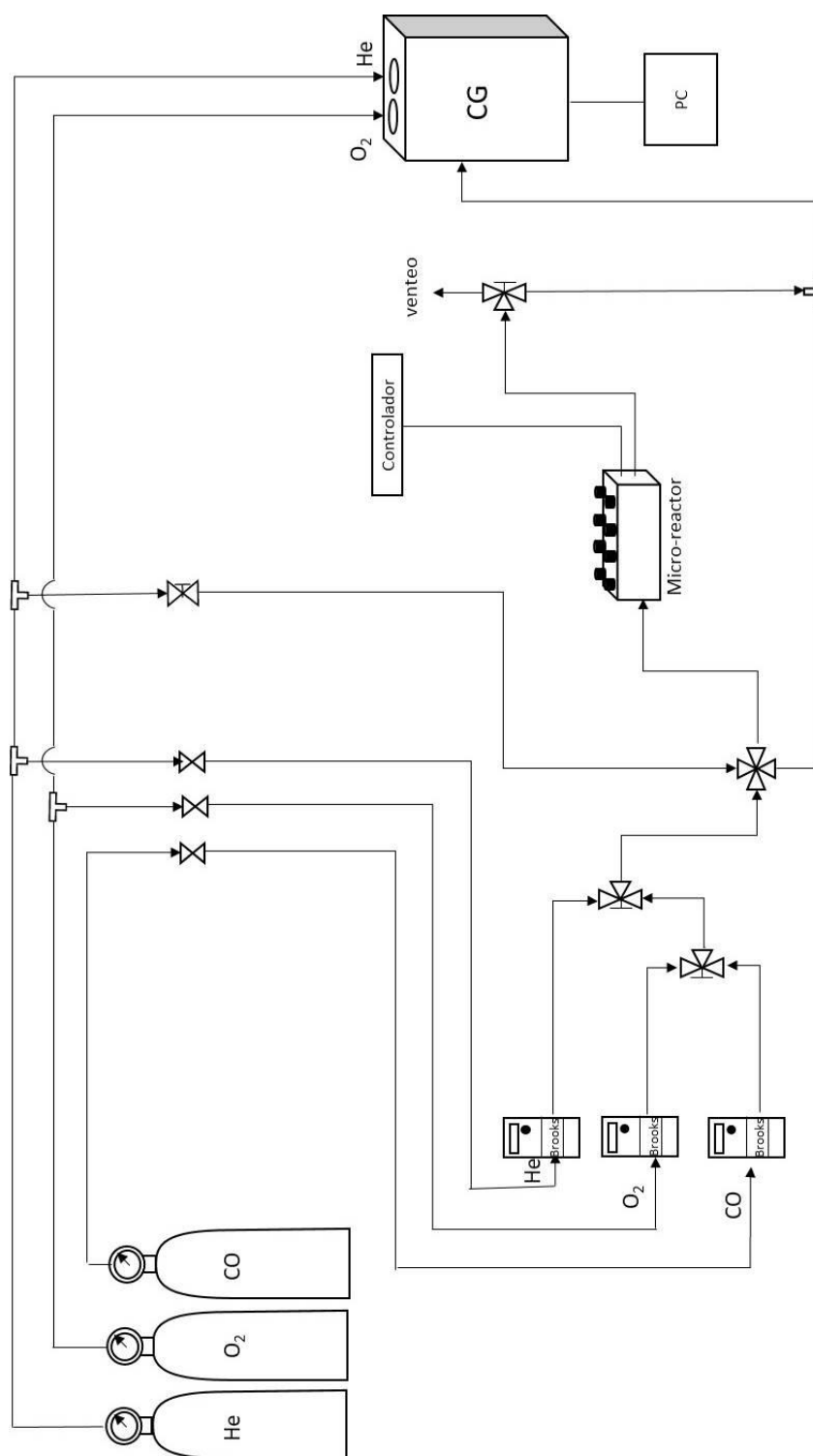


Figura 6: Equipo de flujo para evaluación catalítica en el micro-reactor.

## 5. Bibliografía

- [1] K. S. Park *et al.*, "Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 103, no. 27, pp. 10186–10191, 2006.
- [2] Y. Pan *et al.*, "Tuning the crystal morphology and size of zeolitic imidazolate framework-8 in aqueous solution by surfactants," *CrystEngComm*, vol. 13, no. 23, pp. 6937-6940, 2011.
- [3] K. Tao, C. Kong, and L. Chen, "High performance ZIF-8 molecular sieve membrane on hollow ceramic fiber via crystallizing-rubbing seed deposition," *Chem. Eng. J.*, vol. 220, pp. 1–5, 2013.

## CAPITULO 3

### Crecimiento de películas de ZIF-8 sobre sustratos basados en cobre

*En este capítulo se presentan los resultados de los estudios de crecimiento de películas de ZIF-8 sobre sustratos metálicos planos. Se analiza cómo afectan diversas variables, tales como la superficie del sustrato, el solvente y los reactivos en el desarrollo de la película. Se estudia la síntesis del MOF en sustratos metálicos basados en cobre, como láminas de cobre y latón y también en superficies cerámicas, con la intención de comparar la influencia de la naturaleza del sustrato. Los estudios llevados a cabo, intentan analizar la interacción establecida durante los tratamientos de síntesis entre sustrato-solvente-reactivos, persiguiendo el objetivo de lograr el desarrollo de películas adherentes, continuas, homogéneas y puras de ZIF-8 en sustratos metálicos.*

---

## 1. Síntesis empleando N,N-Dimetilformamida (DMF) como solvente

### 1.1. ZIF-8/Sustratos planos de latón

En primera instancia se analizó el desarrollo de las películas empleando un protocolo tradicional, que fue reportado para la síntesis de cristales de ZIF-8 [1] y que se describió en el Capítulo 2 (Protocolo 1), en el que se utilizan como reactivos metilimidazol (Mim) y nitrato de Zn (Zn) y como solvente N,N-Dimetilformamida (DMF). En esta serie de síntesis los sustratos, previamente a la síntesis, fueron sembrados mediante la técnica de “*rubbing*” con nanocristales de ZIF-8. Las mezclas de reacción se colocaron en contacto con cada uno de los sustratos y luego se llevaron a tratamientos solvotérmicos por 24 h a 120 °C. En la Figura 1 pueden observarse los difractogramas de las distintas muestras. En la Figura 1b se presenta el difractograma obtenido de los cristales de ZIF-8 de origen comercial (Basolite Z 1200), los cuales se emplearon para la siembra de los sustratos. Se puede advertir que las reflexiones más importantes se encuentran a bajo ángulo, con valores de  $2\theta$  de 7,35°; 10,4°; 12,75°; 14,73°; 16,48° y 18,07° (rombos) correspondientes a los planos cristalinos (011), (002), (112), (022), (013), y (222), respectivamente [1]. Además, se presenta el patrón simulado a partir del archivo cristalográfico del MOF, CCDC-602542 (Figura 1a).

En la Figura 1c se observa el patrón XRD del sustrato de latón tras el tratamiento solvotérmico. Las dos señales ubicadas a  $2\theta$ : 42,66° y a  $2\theta$ : 49,77° (círculos) se deben al sustrato, cuyas señales más intensas se encuentran a  $2\theta$ : 42,63° (I: 100) y  $2\theta$ : 49,74° (I: 35) (ficha 25-322 JCPDS). En esta aleación la señal presente a ángulo más alto corresponde al  $\text{Cu}^0$ , que en su estado puro se encuentra a  $2\theta$ : 50,42° (I: 50) (3- 1015 JCPDS) y la segunda señal se adjudica al  $\text{Zn}^0$  puro en una posición  $2\theta$ : 43,23° (I: 100) (4- 831 JCPDS). También se observan claras señales a  $2\theta$ : 47,6°; 36,4°; 34,5° y 31,9° (asteriscos) que se corresponden a una fase de ZnO (JCPDS 5-664). Por último, el conjunto de señales observadas a bajo ángulo ( $2\theta$ : 7,35°; 10,4° y 12,75°) están asociadas a una fase de ZIF-8, en concordancia con las posiciones obtenidas en el patrón simulado y en los nanocristales de siembra (Figuras 1a y 1b). La baja intensidad de las señales de MOF observadas en la lámina de latón, indica que se desarrolló una escasa cantidad de cristales sobre este sustrato. Por el contrario, el polvo recuperado de la solución de esta misma síntesis presentó señales de ZIF-8 como principal

producto (Figura AI-1a), indicando que el MOF se produce en esta condición, pero que su crecimiento no es selectivo hacia el sustrato.

Mediante SEM se determinó que la superficie de la lámina de latón sometida a síntesis (Figura 2a) presentó un aspecto totalmente diferente a la del sustrato original que fue sembrado con nanocristales (Figura 2b). Se observa una película continua y densa que cubrió totalmente el sustrato y de un espesor de unos 3  $\mu\text{m}$ , como se aprecia en el corte transversal de la Figura 2c. Por otra parte, en el sector superior de algunas zonas por sobre dicha película densa, se observaron cristales dodecaédricos típicos de ZIF-8 (no mostrado). Lo más probable es que estos cristales provengan de crecimientos generados en el seno de la solución de síntesis y que posteriormente se hayan depositado sobre la superficie del sustrato. Los análisis por EPMA realizados en un corte transversal de la película (como se representa en la Figura 2c), muestran la presencia mayoritaria de Cu y Zn en las regiones cercanas al sustrato y además una cierta proporción de oxígeno (Tabla 1). Mientras tanto, en zonas más cercanas a la superficie aumentó la proporción de oxígeno a la vez que disminuyó la de cobre (Tabla 1, Figura AI-3a). Las proporciones atómicas de Zn y O en la superficie de la película continua confirman que la misma está constituida por óxido de cinc (ZnO).

Dado que el latón contiene una gran cantidad de cinc en su composición, éste podría estar asociado a la formación de dicha capa de ZnO. Para desacoplar esta variable, a continuación se analizó el proceso de síntesis del MOF en sustratos de cobre utilizando el mismo protocolo de síntesis.

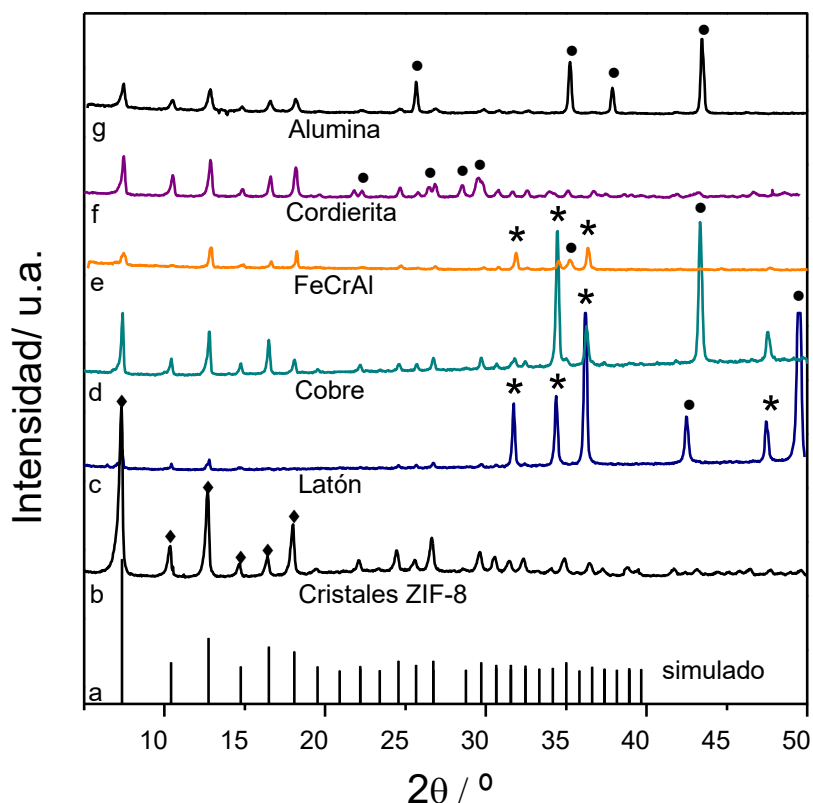


Figura 1. Patrones XRD obtenidos luego del tratamiento solvotérmico en presencia de DMF: a) Patrón simulado de ZIF-8 (CCDC-602542); b) Cristales de siembra (Basolite Z1200). Sustratos: c) Latón; d) Cobre; e) FeCrAl pre-tratado; f) Cordierita; g)  $\alpha$ -alúmina. (♦) Señales de ZIF-8; (●) Señales del sustrato; (\*) Señales correspondientes a ZnO.

## 1.2. ZIF-8/Sustrato planos de cobre

Las láminas de cobre se sometieron al mismo protocolo de síntesis descrito anteriormente para latón, utilizando DMF como solvente, y se modificó solamente la naturaleza del sustrato. Nuevamente en este caso, en la muestra sometida a síntesis se observaron señales XRD correspondientes a fases de ZnO y ZIF-8 (Figura 1d). De forma similar a lo sucedido en las láminas de latón, mediante SEM se observaron grandes cristales aislados adheridos a una película base asociada al ZnO (Figura 2d). Esos grandes cristales originan las señales de ZIF-8 observadas en el patrón XRD. La diferente composición química entre la película continua y los cristales depositados sobre ésta se evidencian por el contraste en la imagen de electrones retrodispersados (Figura 2e), siendo más brillante en la imagen la capa densa de ZnO en acuerdo con la mayor densidad de átomos de Zn en ésta. Adicionalmente, se determinó por EPMA



que la superficie de la película continua desarrollada sobre este sustrato también contiene Zn y O con una relación atómica que corresponde a una fase de ZnO (Tabla 1, Figura AI-3b), lo cual está de acuerdo también con los resultados de XRD. La distribución de Cu y Zn en dicha película se muestra en un mapeo de la sección transversal de la misma (Figura 2f), donde es notable la migración de cobre desde el sustrato hacia la película ZnO. La presencia de esta película continua y densa de ZnO formada sobre la superficie del sustrato de cobre, indica que la fuente de Zn solamente puede provenir del reactivo presente en la solución de síntesis y que el crecimiento de este óxido prevalece frente al desarrollo de una película continua de ZIF-8. Esto se confirma porque el polvo recuperado de la solución exhibió fases puras de ZIF-8. Este comportamiento probablemente podría estar relacionado con las interacciones establecidas entre los reactivos y la superficie del sustrato metálico. Para corroborar esta hipótesis se realizaron experiencias de síntesis sobre sustratos con superficies no metálicas, como ser láminas de Fecralloy a las que se le generó una capa superficial de alúmina por medio de tratamiento térmico y también en sustratos totalmente cerámicos, como se discute a continuación.

### 1.3. ZIF-8/Sustratos no metálicos

En primera instancia se llevaron a cabo experiencias en láminas de Fecralloy pretratadas térmicamente. Se conoce que el tratamiento de este sustrato a 900 °C origina una película delgada de alúmina [2]. El protocolo de síntesis se mantuvo exactamente igual a los estudios anteriores (Protocolo 1). El patrón XRD de esta muestra luego de ser llevada a síntesis secundaria mostró débiles señales de ZIF-8 (Figura 1e), provenientes de cristales aislados formados en solución y depositados en la superficie (Figura 3a), junto con algunas señales superpuestas en la zona de ángulos altos correspondientes a ZnO. Mediante análisis EPMA en la superficie del sustrato se detectaron pequeñas cantidades de Al y Zn asociadas a alúmina y óxido de Zn, respectivamente, así como señales de Fe y Cr procedentes del sustrato (Figura AI-3c).

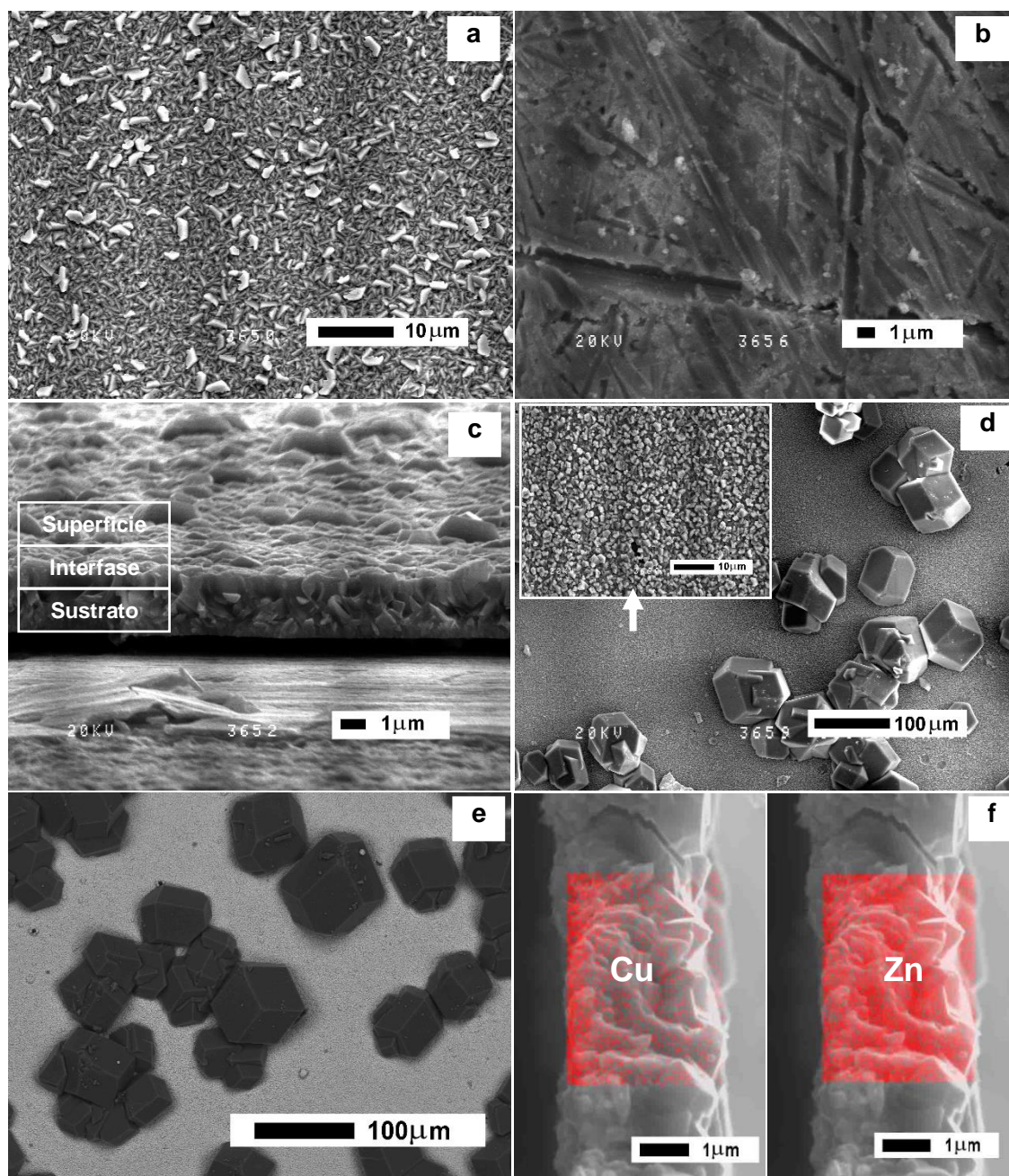


Figura 2. Imágenes SEM de sustratos basados en Cu y sometidos a tratamiento solvotérmico. Protocolo 1: a) Latón, vista frontal; b) Latón sembrado antes del tratamiento; c) Latón, sección transversal; d) Cobre, vista frontal; e) Cobre, imagen de retrodispersión, f) Cobre, mapeo elemental en la sección transversal.

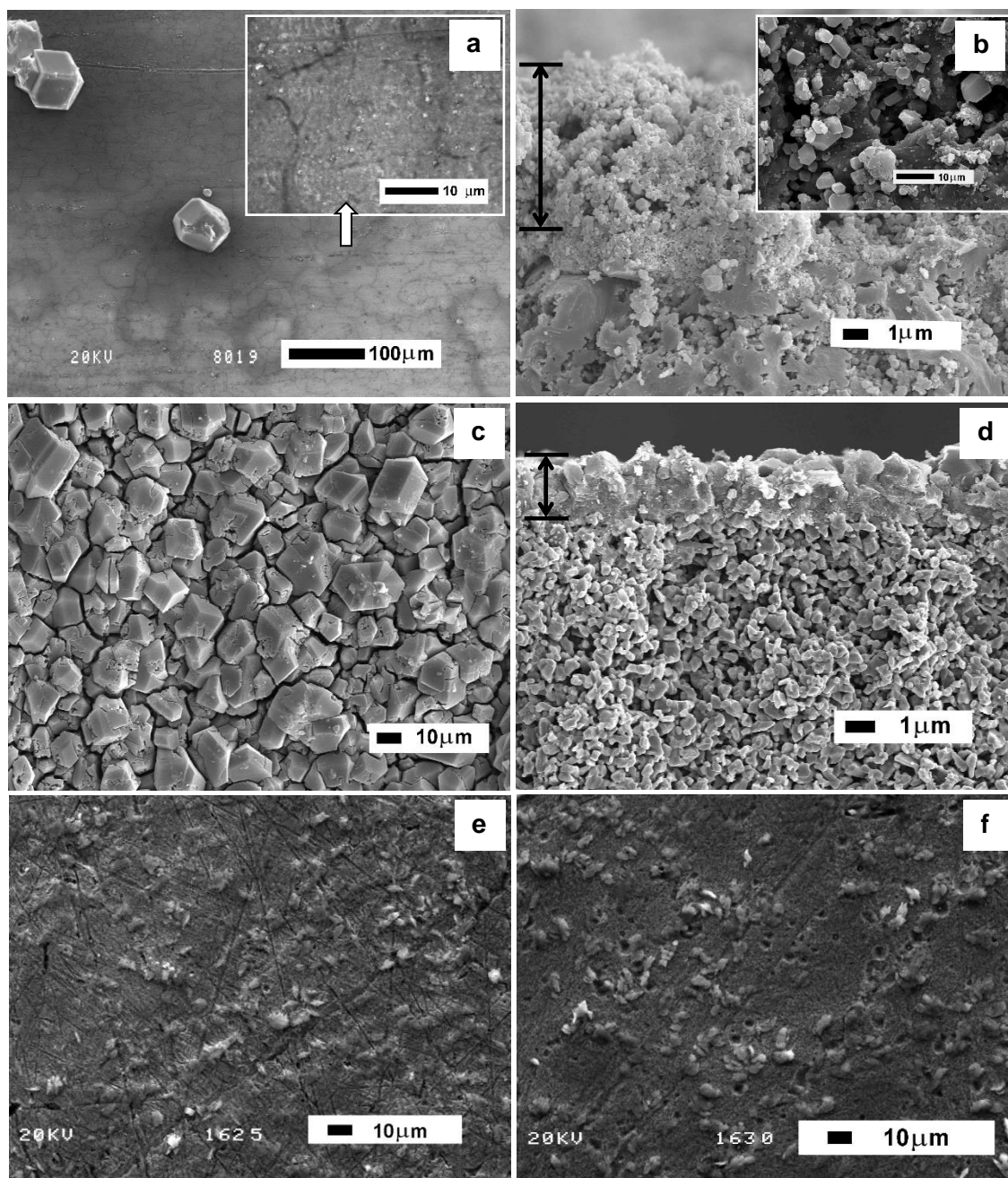
Un resultado importante de este experimento en Fecralloy pretratado es que la fase de ZnO apenas se desarrolló, posiblemente como depósitos aislados y dispersos y no como una película densa como en los casos anteriores (sustratos de cobre y latón). Es decir, que si bien la capa de alúmina genera una barrera entre la solución y el sustrato metálico, lo más probable es que la superficie de alúmina no es lo suficientemente compacta (Figura 3a, inserto), dando lugar presumiblemente a una cierta interacción entre los reactivos con la superficie metálica. Esto explica la formación de la pequeña proporción de ZnO.

**Tabla 1. Composición elemental (por análisis EPMA) en la sección transversal de las películas crecidas sobre sustratos de latón y cobre empleando DMF como solvente.**

Elemento*	Latón		Cobre	
	superficie	interfase	sustrato	superficie
<b>Cu</b>	3,73	32,52	58,44	3,09
<b>Zn</b>	52,88	49,71	27,30	52,31
<b>O</b>	43,39	17,76	14,27	44,6

\* Porcentaje atómico

Por otra parte, cuando la síntesis secundaria del MOF se realizó sobre sustratos totalmente cerámicos como cordierita y  $\alpha$ -alúmina, pudo comprobarse por XRD que sólo se desarrolló una fase pura ZIF-8 y no se observó ZnO (Figuras 1f y 1g). Las imágenes SEM muestran que en la superficie del monolito de cordierita se formó un conglomerado de cristales de ZIF-8 cuyo crecimiento muy probablemente fue inducido por los cristales sembrados en este sustrato (Figura 3b). En tanto, también una gran cantidad de cristales creció dentro de los canales del monolito, aunque en este caso, dado que los cristales de siembra no ingresan al interior del sustrato y al gran tamaño de los cristales desarrollados, probablemente éstos evolucionaron por un proceso de síntesis directa (Figura 3b, inserto). En el caso de los sustratos de  $\alpha$ -alúmina, también el análisis por XRD indica la formación de una fase pura de ZIF-8 (Figura 1g), que se produjo como un crecimiento denso en forma de película continua, constituida por cristales bien empaquetados (Figura 3c) con un espesor de unos 2  $\mu$ m (Figura 3d).



**Figura 3.** Imágenes SEM de la superficie de los sustratos: Síntesis con Protocolo 1 (DMF): a) Fecralloy pretratado; b) Cordierita (canales internos en la vista frontal y superficie externa en la vista transversal); c) Vista superior de sustrato de alúmina; d) Sección transversal de sustrato de alúmina. Síntesis con Protocolo 2 ( $\text{H}_2\text{O}$ ): e) Sustrato de cobre luego de 6 h de síntesis ( $70^\circ\text{C}$ ); f) Sustrato de cobre luego de 24 h de síntesis ( $70^\circ\text{C}$ ).

Tanto en el sustrato de cordierita como en el de alúmina no se detectó la formación de ZnO en la superficie (Figuras 1f y 1e), ni tampoco en los materiales en polvo recuperados de la solución, en los que se obtuvo una fase pura de ZIF-8 (Figura AI-1b). Estos resultados demuestran una elevada selectividad del crecimiento de ZIF-8 hacia la superficie de estos sustratos, privilegiándose su desarrollo a la vez que se inhibe totalmente la formación de ZnO. Los resultados obtenidos con los sustratos cerámicos confirman que el contacto entre la solución y la superficie metálica juega un rol fundamental en la formación de la película densa de ZnO generada en los sustratos de latón y cobre. Evidentemente existe un efecto entre los sustratos basados en cobre y el solvente, por lo que a continuación se decidió investigar el empleo de una mezcla de reacción basada en agua (Protocolo 2). Esto se apoya en un reporte reciente de la síntesis de cristales de ZIF-8 en este solvente [3].

## **2. Síntesis empleando H<sub>2</sub>O como solvente**

En la siguiente secuencia de estudio se utilizó el protocolo que emplea una mezcla de síntesis basada en agua como solvente (Protocolo 2), como se describió en el Capítulo 2 y los estudios se llevaron a cabo con sustratos de cobre. En primera instancia se trataron utilizando una mezcla de reacción en agua a 70 °C durante 6 h. El análisis por XRD de la muestra así tratada indicó un débil desarrollo de señales de ZIF-8 a la vez que no hubo indicios de ZnO (Figura AI-1d). En cambio, los polvos recuperados de la solución de síntesis exhibieron un patrón de ZIF-8 libre de impurezas (Figura AI-1c). No obstante, y en contraste con lo ocurrido empleando DMF, el hecho de no desarrollarse en este caso una capa densa de ZnO, pone en evidencia el rol clave que ejerce el solvente en la formación de dicha capa de óxido. En la superficie del sustrato tratado a 70 °C durante 6 h (Figura 3e) se observaron pequeños cristales embebidos bajo una capa de un espesor muy delgado que no cubrió totalmente la superficie del sustrato, apreciándose aún las marcas del proceso de lijado. Además, se corroboró una disolución parcial del sustrato, dada la coloración azul observada en los líquidos de síntesis. Se determinó por absorción atómica (AAS) la cantidad de cobre en solución, y los resultados se presentan en la Tabla 2.



**Tabla 2. Lixiviación de cobre proveniente del sustrato hacia el medio de síntesis, luego del tratamiento solvotérmico (Análisis por AAS).**

<b>Protocolo 2 (H<sub>2</sub>O)</b>		
<b>Tiempo (h)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Cu en sol. (ppm)</b>
6	70	24
24	70	67
48	70	65
6	120	66
24	120	71
48	120	71
<b>Protocolo 3 (Metanol)</b>		
<b>Tiempo (h) <sup>a</sup></b>	<b>Zn:Ac:mim <sup>b</sup></b>	<b>Cu en sol. (ppm)</b>
12	1:2:2	147
16	1:2:2	134
24	1:2:2	286
12	1:1:2	280
12	1:4:2	46
12	1:8:2	41

<sup>a</sup> La síntesis realizó a 120°C

<sup>b</sup> Proporciones molares de reactivos

En la Tabla 2 se puede observar que empleando una temperatura de tratamiento de 70 °C, la concentración de cobre aumentó a medida que el tiempo de síntesis se incrementó de 6 h a 24 h, pero para tiempos mayores prácticamente se mantuvo constante. Las características e intensidades de las señales de XRD observadas fueron similares para los tiempos de síntesis de 24 h (Figura AI-1e) y 48 h, presentando señales muy débiles del MOF y una señal dominante perteneciente al cobre del sustrato. La superficie de la muestra sometida a un tiempo más prolongado

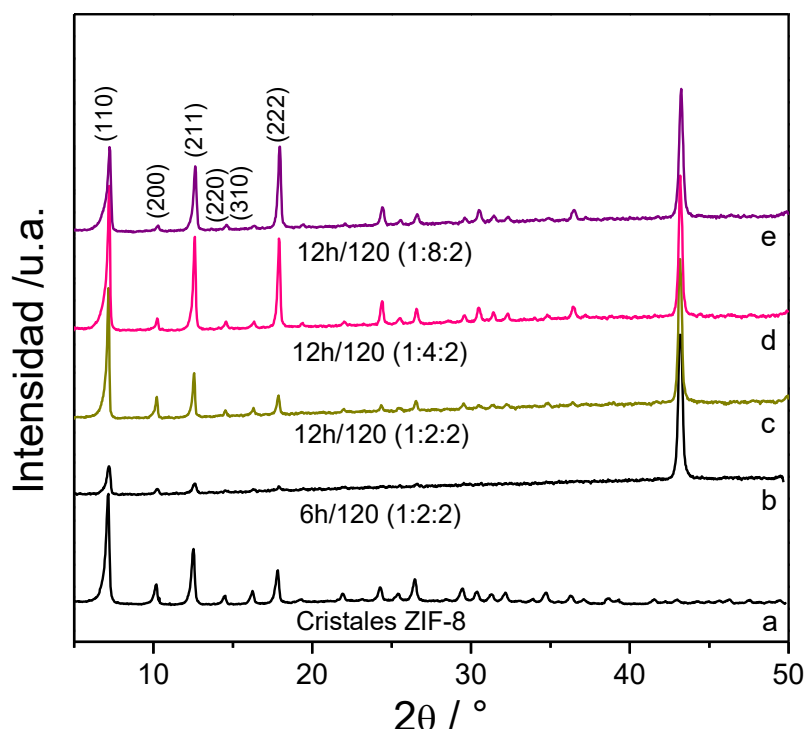
de tratamiento (Figura 3f), presentó un aspecto similar al de la muestra con el menor tiempo de síntesis (6 h). La única diferencia observada, como se nota en las Figuras 3e y 3f, fue la evolución de una superficie más esponjosa, probablemente originada por un incremento de la disolución del sustrato, compatible con lo determinado por AAS (Tabla 2).

A raíz de los resultados anteriores, con el fin de intentar modificar y favorecer la cinética del crecimiento de los cristales de ZIF-8 sembrados sobre la superficie de los sustratos frente a la del proceso de disolución del cobre, se realizaron estudios de síntesis a 120 °C. En estos casos desafortunadamente tanto el desarrollo del MOF, la estructura superficial del sustrato como el grado de lixiviación, fueron semejantes a lo obtenido con menores temperaturas de síntesis (Tabla 2), indicando que no mejora la cinética de crecimiento del MOF en el sustrato.

### **3. Síntesis empleando metanol como solvente**

Con el fin de comprender mejor el efecto del disolvente en el proceso de síntesis de las películas de ZIF-8, se decidió utilizar otro protocolo que emplea metanol en lugar de agua (Protocolo 3). Esto surge del reporte de síntesis de cristales del MOF en este solvente [4]. Además, en la mezcla de síntesis se adicionó acetato de sodio (Ac) con el fin de intentar mejorar el crecimiento de los cristales de ZIF-8. La incorporación de este aditivo se decidió teniendo en cuenta un reciente reporte publicado de síntesis de cristales de este MOF, que indica la obtención de cristales de mayor tamaño empleando formiato [5]. De esta manera, se utilizó una mezcla de reacción con una relación molar Zn:Ac:Mim:MeOH de 1:2:2:845. Las primeras experiencias se realizaron a un tiempo constante de 6 h de síntesis y empleando temperaturas de 70 °C y 120 °C. En los sustratos tratados a 70 °C no se observó ninguna señal de difracción, excepto la correspondiente al sustrato de cobre. En tanto al efectuar el tratamiento a 120 °C, se observaron claras señales de ZIF-8 como puede verse en la Figura 4b. A continuación, se mantuvo la temperatura de síntesis en 120 °C y se modificó el tiempo de tratamiento. Se puede observar en los difractogramas de la Figura 4 que las señales correspondientes al MOF en estos casos aumentaron en intensidad a medida que el

tiempo de síntesis se incrementó de 6 a 12 h. En la muestra obtenida a 24 h (no mostrada) se presentó una intensidad de señales XRD similar a la de 12h.



**Figura 4.** XRD de sustratos de Cobre con tratamientos en presencia de metanol (Protocolo 3): a) Cristales de siembra; Sustratos tratados: b) por 6 h con Zn:Ac:Mim 1:2:2; c) por 12 h con Zn:Ac:Mim 1:2:2; d) por 12 h con Zn:Ac:Mim 1:4:2; e) por 12 h con Zn:Ac:Mim 1:8:2. (T: 120°C).

Una inspección de la superficie de la muestra tratada por 6 h revela una cobertura total del sustrato por una película continua de MOF (Figura 5a), que en el corte trasversal muestra un espesor de aproximadamente 5  $\mu\text{m}$  (Figura 5b). Además, el tamaño medio de los cristales en la superficie de la película aumentó con el tiempo de síntesis desde aproximadamente 4  $\mu\text{m}$  (6 h) a 9  $\mu\text{m}$  (12 h), como se observa en la Figura 5c. El espesor de la película a 12 h de síntesis también evolucionó, alcanzando aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  en dicha muestra (Figura 5d). Durante estas síntesis, se notó también una disolución parcial del sustrato (Tabla 2), similar a lo observado cuando se utilizó agua como solvente. Puede verse que la cantidad de cobre en solución aumentó con el tiempo de síntesis pero a pesar de esto, como se observa en las imágenes mostradas anteriormente, el crecimiento de la película de ZIF-8 fue favorecido. Por

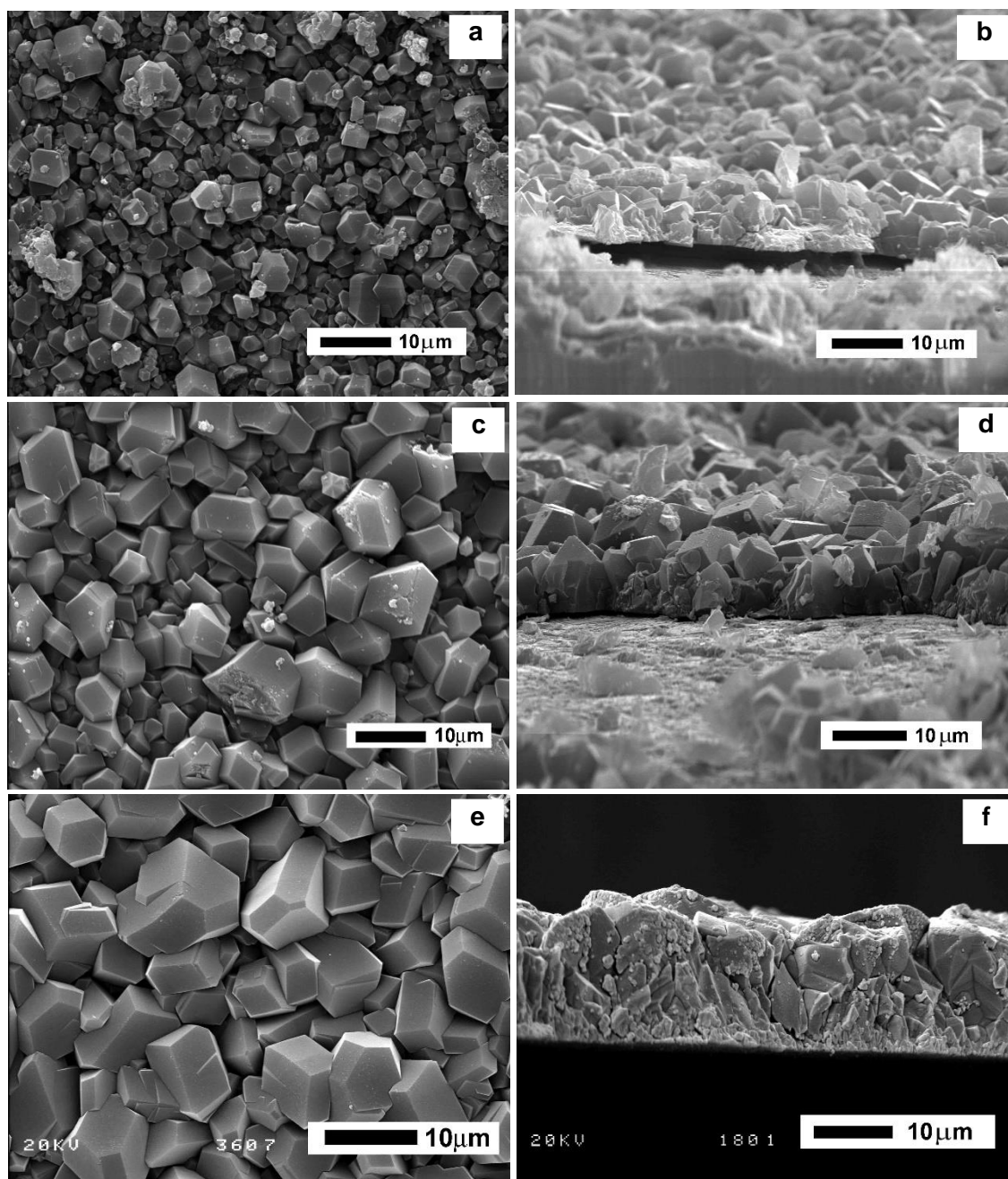


otra parte, cuando se empleó una menor concentración de acetato de sodio (Zn:Ac:Mim= 1:1:2), o bien cuando éste no se adicionó, no se observó crecimiento de una película ZIF-8 (Figura A1-4) y, al mismo tiempo, se incrementó la disolución del sustrato como puede observarse en la Tabla 2.

Se ha propuesto que la adición de una sal de formiato mejora el crecimiento de los cristales (se obtienen cristales más grandes) de ZIF-8 empleando mezclas con metanol como solvente, debido a los efectos combinados de competición con el ligando y disminución de la magnitud nucleación [5]. En consecuencia, en nuestro caso que adicionamos acetato, cabe pensar que la adición de mayores proporciones de acetato debería dar lugar al crecimiento de cristales más grandes en la película desarrollada sobre la superficie del cobre. Con el fin de corroborar esto, se realizaron experimentos con mayores proporciones de acetato. Cuando las proporciones de Zn:Ac:Mim fueron 1:4:2 o 1:8:2, los correspondientes patrones XRD exhibieron señales intensas de ZIF-8 (Figuras 4d y 4e). Estas fases se desarrollaron como películas continuas en la superficie del sustrato, y presentaron un mayor intercrecimiento y tamaño promedio de cristal en comparación con las películas obtenidas en síntesis realizadas con una relación 1:2:2 (Figura 5e). Además, el aumento de la concentración de acetato de 1:2:2 a 1:4:2 dio lugar a una disminución de la cantidad de cobre disuelto (Tabla 2) y a un aumento del espesor de la película, que alcanzó aproximadamente 17  $\mu\text{m}$  (Figura 5f). El posterior aumento de la concentración de acetato (1:8:2) no modificó ni la cantidad de cobre disuelto, espesor ni propiedades micro-estructurales de la película. Esto puede explicarse, si se considera que al aumentar la cinética de crecimiento de los cristales y desarrollarse una capa más compacta del MOF, se reduce el proceso competitivo de disolución del sustrato por el ataque del medio, producido durante la síntesis.

Una observación minuciosa de los patrones XRD de estas muestras (Figuras 4d y 4e) revela que el desarrollo de películas de ZIF-8 se presenta con una cierta orientación cristalográfica preferencial. De hecho, las intensidades relativas de varias señales en los difractogramas son diferentes en comparación con las de los cristales en polvo, los cuales presentan orientaciones aleatorias (Tabla 3). Éste, es un efecto que se observa frecuentemente en películas de otros materiales cristalinos obtenidas por crecimiento secundario, como las zeolitas. La orientación cristalográfica preferencial de una

película puede influir en el desempeño de procesos sensibles al arreglo poroso, como adsorción o reacciones catalíticas [6].



**Figura 5.** Imágenes SEM de sustratos de cobre con tratamientos empleando metanol como solvente (Protocolo 3, T:120 °C): a) 6 h con Zn:Ac:Mim 1:2:2 en vista frontal; b) 6 h con Zn:Ac:Mim 1:2:2 en vista transversal; c) 12 h con Zn:Ac:Mim 1:2:2 en vista frontal; d) 12h con Zn:Ac:Mim 1:2:2 en vista transversal; e) 12h con Zn:Ac:Mim 1:4:2 en vista frontal; f) 12h con Zn:Ac:Mim 1:4:2 en vista transversal.

Las orientaciones cristalográficas preferenciales pueden caracterizarse por medio de un índice (CPO), que compara la relación de las intensidades integradas de un par de señales XRD de la película con las intensidades de los mismos planos en el material en polvo [7]. La fórmula se muestra a continuación:

$$* CPO = \frac{\left( \frac{I_f^x}{I_f^y} \right) - \left( \frac{I_p^x}{I_p^y} \right)}{\left( \frac{I_f^x}{I_f^y} \right)} \quad \text{Ecuación 1}$$

En esta ecuación I denota la intensidad integrada, f denota la señal XRD de la película, p denota la señal de los cristales, x e y denotan los planos considerados para el cálculo). En el caso de las películas analizadas, se definieron los índices CPO (110/200) y (211/200). En ambos casos, cuando éstos se acercan a cero, la orientación cristalográfica de los planos (110) y (211) tienden a las existentes en el polvo. Por el contrario, cuando estos CPO tienden a la unidad, dichos planos están orientados paralelos a la superficie del sustrato (ver Figura A1-2). El aumento de las intensidades relativas de los planos (110) y (211) se reflejan en los valores del CPO. Para la muestra preparada con Zn:Ac:Mim igual a 1:4:2, el CPO (110/200) fue de 0,62 y el CPO (211/200) fue de 0,44. Mientras tanto, para la muestra 1:8:2, los índices fueron 0,68 y 0,47, respectivamente. En este sentido, Bux et al. [8] observaron una fuerte orientación cristalográfica en películas ZIF-8 desarrolladas sobre alúmina porosa, pero en ese caso la orientación era de los planos (200).

Las orientaciones cristalográficas de las películas de ZIF-8 obtenidas en las láminas de cobre, guardan también una relación con la disposición de los cristales en la película observada por SEM. Los cristales de ZIF-8 tienen formas dodecaédricas en las que algunas caras corresponden a los planos (110) y algunos bordes corresponden a los planos (211) [8]. En la vista superior de las películas (Figura 5e), se puede advertir, en forma relativa, una mayor proporción de dichos planos en una posición paralela a la superficie del sustrato.

**Tabla 3. Intensidad integrada de los planos (211), (200) y (110) en las películas de ZIF-8/Cu obtenidas con diferentes proporciones molares de Zn:Ac:Mim y de los cristales en polvo.**

<b>Intensidad integrada</b>	<b>1:4:2</b>	<b>1:8:2</b>	<b>Cristales</b>
(211)	3794	3294	3219
(200)	462	346	1055
(110)	5324	4213	6763

#### **4. Interacciones entre sustrato, solvente y reactivos**

Está ampliamente reconocido que el método de síntesis secundaria, en principio, tiene la ventaja en relación al de síntesis directa, de que permite desacoplar el proceso de nucleación en el sustrato promoviendo el desarrollo de películas continuas, como se ha reportado por ejemplo para películas de zeolita [9]. Sin embargo, en base a los resultados discutidos previamente, para tener éxito en el desarrollo de una película de ZIF-8 por síntesis secundaria, también hay otros factores determinantes a tener en cuenta. Se comprobó la existencia de interacciones fisicoquímicas que ocurren en forma simultánea durante el proceso de síntesis, en las que intervienen la naturaleza química del sustrato, el solvente y los reactivos. Cuando se empleó DMF como solvente, se desarrollaron películas densas de ZnO tanto en la superficie de cobre como en la de latón. Se conoce que este óxido adquiere un potencial zeta positivo en soluciones alcalinas [10]. Por otro lado, medimos el potencial zeta de suspensiones metanólicas de nanocristales de ZIF-8 (Zetasizer ZS90), y determinamos que la superficie de los núcleos en crecimiento también adoptan cargas positivas ( $\zeta = +33,5$ ). Luego, nuestra especulación es que la no selectividad para el crecimiento de la película ZIF-8 debe estar relacionada con efectos electrostáticos desfavorables, una vez producida la capa de ZnO sobre la superficie del sustrato. Considerando este argumento, el resultado obtenido sobre el sustrato de Fecralloy tratado que presenta una interfase de alúmina (donde sólo creció una escasa cantidad de ZnO), sugiere un efecto por el contacto entre la superficie metálica y la mezcla de reacción. Aunque sobre la superficie de Fecralloy se desarrolla una capa de alúmina, esta última no es

totalmente densa, produciéndose pequeñas cantidades de óxido de zinc que pueden generar aún ambientes electrostáticos desfavorables que dificultan el crecimiento selectivo de una película de ZIF-8. Siguiendo este razonamiento, la alta selectividad para la formación de las películas ZIF-8 sobre superficies cerámicas es consistente con el hecho de que tanto la superficie de la cordierita [11] como la de  $\alpha$ -alúmina porosa [12], adoptan cargas superficiales negativas en soluciones alcalinas.

Las síntesis efectuadas con las mezclas basadas en DMF en sustratos que contienen cobre, muestran un claro efecto entre la superficie del sustrato y la mezcla de síntesis, que produce una densa película de ZnO, formada a partir de la fuente de zinc de los reactivos. Por otro lado se conoce que la DMF se puede descomponer a altas temperaturas, con la formación de monóxido de carbono y dimetilamina [13] y esta última tiene un característico fuerte olor a pescado. Esto último, se confirmó cuando se abrieron las autoclaves en cada síntesis realizada con este solvente. Además, se realizaron experiencias con la mezcla en DMF sin la adición de metilimidazol, y también se produjo ZnO sobre los sustratos de cobre (Figura AI-1f). No obstante, el ZnO no se desarrolló cuando las experiencias de síntesis se realizaron empleando mezclas basadas en agua (Figura AI-1g).

En base a lo discutido, proponemos un mecanismo plausible para la formación de la película de ZnO, el cual se muestra en el esquema de la Figura 6a. La amina proveniente de la descomposición de DMF a las temperaturas de tratamiento solvotérmico, podría estar facilitando la formación de complejos de cinc a partir del reactivo de cinc en solución. Este complejo, puede adsorberse en la superficie de los sustratos basados en cobre de forma similar a lo que ocurre cuando estos metales se someten a vapores de  $\text{NH}_3$  [14]. Posteriormente, los grupos amino del complejo adsorbido pueden sustituirse por OH para formar  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  que finalmente se descompone en ZnO durante el mismo proceso de tratamiento solvotérmico. Adicionalmente, algo de  $\text{Zn}^{2+}$  que permanece en solución también reacciona con 2-metilimidazol originando cristales de ZIF-8 en el seno de la solución de síntesis.

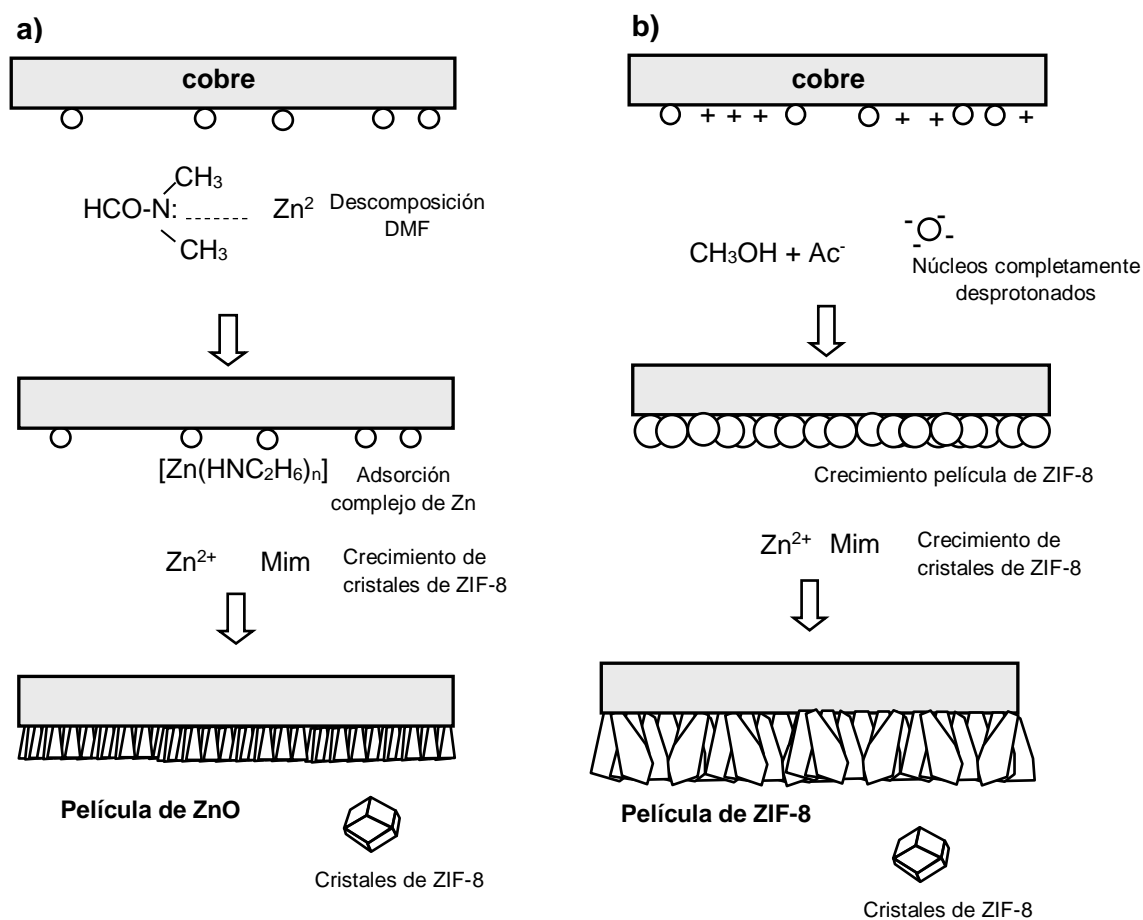


Figura 6. a) Esquema del mecanismo propuesto de la formación de la película de ZnO sobre sustratos basados en cobre y mezclas de síntesis en DMF; b) Esquema del crecimiento de la película de ZIF-8 sobre sustratos de Cu empleando metanol como solvente y agregado de  $\text{NaCH}_3\text{COO}$ .

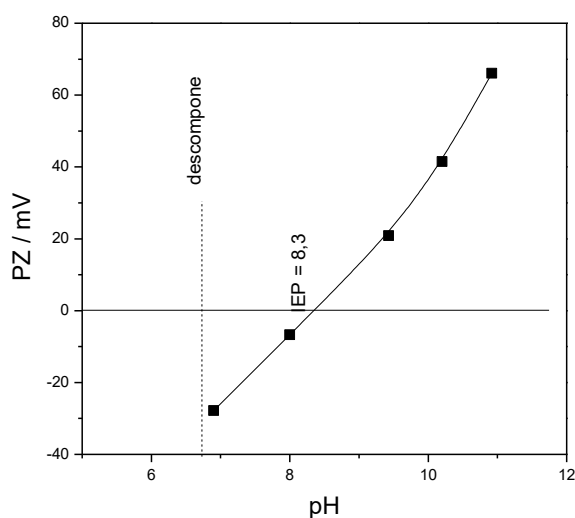


Figura 7. Curva de potencial Z (Zeta-Meter system 3.0) de suspensiones de cristales de ZIF-8 en agua.

Al utilizar mezclas de reacción basadas en agua o metanol, también se desarrollan fases de ZIF-8 en solución, mientras que la mayor selectividad del crecimiento de la película de ZIF-8 con las mezclas metanólicas debe estar asociada con interacciones favorables en las cercanías de la superficie de cobre. Cravillon et al. [15] informaron que un exceso de especies de Mim neutras en el medio de síntesis pueden actuar como agentes *capping* (de supresión de crecimiento) en la superficie de los cristales en crecimiento. Esto es debido a que los ligandos superficiales terminales tienen una baja desprotonación, facilitando la finalización del proceso de crecimiento del cristal. Tomando esto en cuenta, Mc Carthy et al. propuso que mediante la adición de formiato de sodio, los ligandos Mim en la superficie de los cristales ZIF-8 en crecimiento se desprotonan completamente [16] y con ello explicaron el crecimiento de cristales más grandes obtenidos en la superficie de sustratos de alúmina. En línea con esto último, en nuestra síntesis con mezclas metanólicas y con la adición de acetato de sodio, las superficies de los núcleos de ZIF-8 estarían altamente desprotonadas, generando una alta densidad de carga negativa. Por otra parte, el estado de las cargas eléctricas superficiales en el sustrato de cobre se podría estimar en forma gruesa, teniendo en cuenta las cargas desarrolladas en partículas de cobre metálico, óxidos e hidróxidos de cobre en medios acuosos, los cuales poseen valores de IEP (punto isoeléctrico) de aproximadamente 9,5 [17]. Especulamos que esta situación favorecería la interacción entre la superficie del sustrato de cobre y los núcleos de ZIF-8 formados en la solución y con ello el crecimiento selectivo de la película de ZIF-8, como se esquematiza en la Figura 6b. Por otro lado, Los resultados obtenidos cuando se utilizó agua como solvente también están de acuerdo con este mecanismo propuesto. En este caso el pH medido de la mezcla de síntesis fue de 9,5 y para este valor el potencial zeta de una suspensión de núcleos ZIF-8 en agua medido fue de aproximadamente +20 mV (Figura 7). Por eso, en este caso, el crecimiento de la película no se vio favorecido.

## 5. Composición superficial de las películas de ZIF-8/Cobre

Como se mostró anteriormente, empleando las mezclas de reacción basadas en metanol y con el agregado de acetato de sodio, se lograron obtener películas continuas y bien desarrolladas de ZIF-8 sobre láminas de cobre. Éste, era uno de los

objetivos perseguidos para poder proyectar este sistema ZIF-8/Cu en aplicaciones catalíticas. A continuación, se efectuó un análisis mediante XPS de dichas películas para conocer la composición elemental de las mismas. Todas las películas sintetizadas con diferentes proporciones de acetato presentaron señales XPS en las regiones  $\text{Zn}2p_{3/2}$  y  $\text{Zn}2p_{1/2}$  con energías de enlace (EE) alrededor de 1021,4 y 1044,5 eV, respectivamente (Figura 8 izquierda). Estas posiciones de EE son compatibles con lo reportado para el Zn en la estructura de cristales de este MOF [18]. Estas especies de Zn se confirmaron analizando los espectros Auger en la zona Zn LMM (Figura 8 derecha), que mostraron señales características a energías cinéticas (EC) alrededor de 987,5 eV [18]. Este valor difiere de los valores típicos para cinc metálico y óxido de cinc, que se encuentran a mayores EC [19]. Por lo cual, según las señales observadas en las regiones de Zn 2p y Zn LMM se puede concluir que no existen tales especies en la superficie de la película del MOF. Por otro lado, en las regiones C1s y N1s, se encontraron señales simétricas alrededor de 398,7 eV para N1s y 284,8 eV para C1s, que son consistentes con lo reportado para N y C del ligando [20]. En cuanto a la relación atómica superficial N/Zn, teóricamente debería tener un valor igual a 4. No obstante, los valores reales obtenidos (Tabla 4) indican un enriquecimiento superficial en cinc. Además, se observaron señales débiles de Cu  $2p_{3/2}$  centradas en 932,2 eV que son típicas de especies  $\text{Cu}^+$ , y no se observaron los picos satélites característicos de  $\text{Cu}^{2+}$  [21]. Estas especies superficiales de cobre están en baja proporción (Tabla 4) y provienen de la disolución parcial del sustrato durante la síntesis, como se había determinado previamente por AAS, quedando dispersas en la superficie de las películas del MOF. También se observaron señales de O1s alrededor de 531,0 eV, las cuales están desplazadas con respecto a la posición de las señales de oxígeno correspondientes a ZnO, que se encuentran a 529,7 eV [21]. Este oxígeno presente podría estar asociado a especies de acetato remanentes adsorbidas a la superficie de la película del MOF. Como ya se mencionó, el acetato intervendría en el mecanismo de crecimiento de la película, actuando como un ligando competitivo.

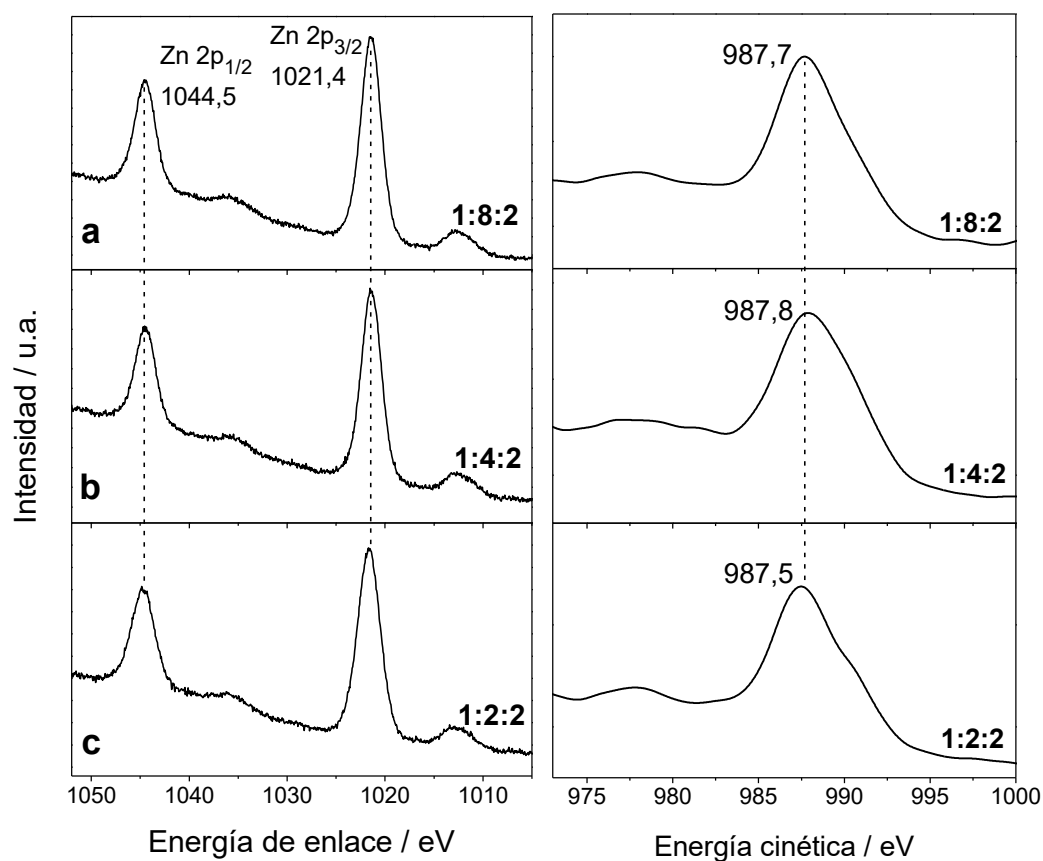
Más adelante, en el transcurso de los estudios de esta Tesis, refinamos los análisis XPS de los elementos que componen las películas mediante el empleo de patrones internos, y complementando los resultados con otras espectroscopias



(DRIFTS). Dicho análisis no modifica las interpretaciones antes discutidas, sólo para el caso de la señal del O1s.

**Tabla 4. Composición elemental superficial (XPS) de películas de ZIF-8/Cu, obtenidas con diferentes relaciones molares de Zn:Ac:Mim.**

Relación Zn:Ac:Mim	N/Zn	O/Zn	Cu/Zn
1:2:2	1,80	1,35	0,08
1:4:2	1,97	2,01	0,85
1:8:2	2,01	1,22	0,14

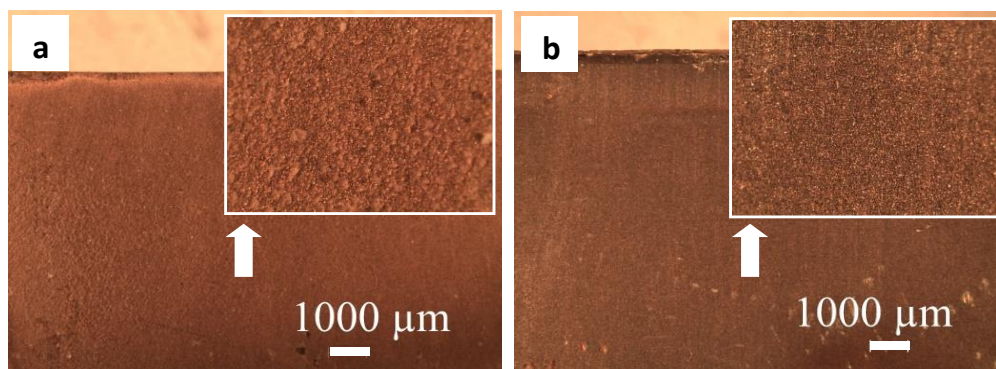


**Figura 8. Espectros XPS en la región Zn 2p y Zn LMM de películas sintetizadas en metanol con diferentes relaciones molares Zn:Ac:Mim: a) Zn:Ac:Mim 1:2:2; b) Zn:Ac:Mim 1:4:2; c) Zn:Ac:Mim 1:8:2.**

## 6. Estabilidad termo-mecánica de las películas

Uno de los aspectos fundamentales a considerar para la potencial aplicación catalítica de las películas es que éstas sean estables bajo las condiciones de reacción a las que serán sometidas (temperatura, flujo de gases, etc). En este sentido, cualitativamente, las películas ZIF-8 presentaron buena adherencia ya que no se desprendieron durante la manipulación de las muestras y durante los cortes efectuados para los estudios de SEM. Adicionalmente, las películas sintetizadas fueron sometidas a un tratamiento de limpieza en ultrasonido por 30 segundos y no se observó desprendimiento. No obstante, teniendo en cuenta que los sistemas estudiados en esta Tesis están pensados para ser utilizados en el campo de la catálisis, se efectuó un test de estabilidad más específico y riguroso. Para esto, una muestra con una película de ZIF-8 sintetizada se sumergió en un baño de acetona durante 15 min. Posteriormente, se determinó la pérdida de masa y también se realizaron observaciones con el microscopio para evaluar el daño causado en la superficie. En cuanto a lo primero, no se registró una variación de masa significativa (en el orden del error de la balanza) y en cuanto a lo segundo, no se observaron daños en la superficie del recubrimiento (Figura 9a). Esto indica que claramente los recubrimientos presentaron una buena adherencia.

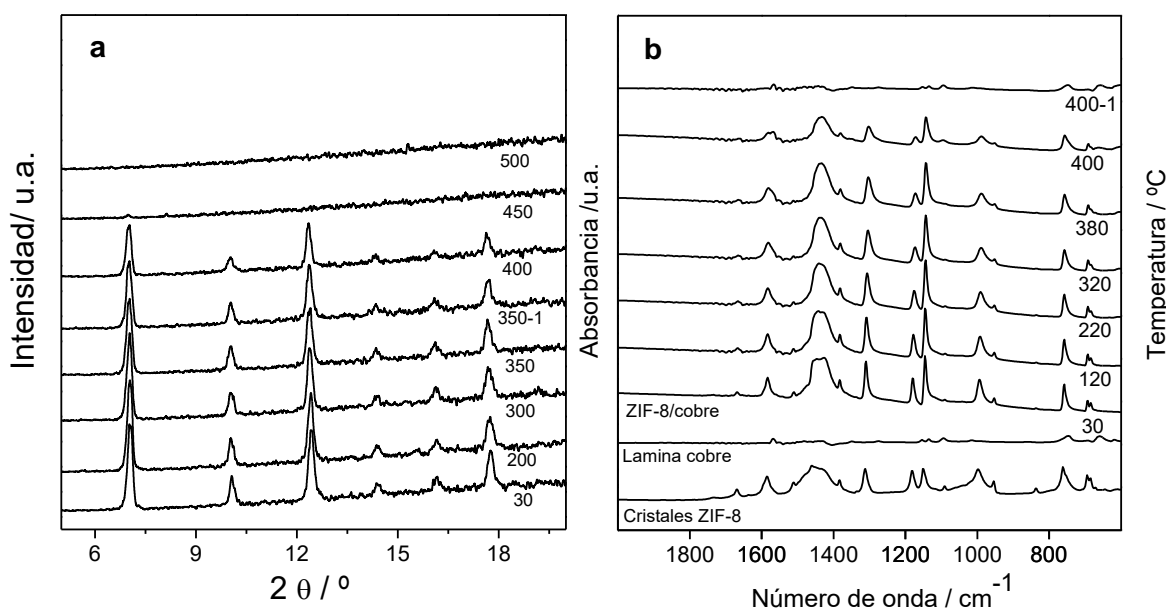
Por otra parte, se evaluó la estabilidad al estrés termo-mecánico sometiendo una muestra a 10 ciclos consecutivos de tratamiento a altas y bajas temperaturas, llevando la muestra rápidamente de 250 °C a 25 °C, repetidamente. Luego de esto, se realizó a la muestra nuevamente el test de ultrasonido y además se inspeccionó la superficie. El rango de temperatura para los ciclos fue seleccionado en vista de la potencial aplicación catalítica. En este caso, también la pérdida de masa fue insignificante y no se observó ningún daño o erosión en la superficie de la película (Figura 9b). Esto implica una muy buena adhesión de los recubrimientos de ZIF-8 en la superficie de cobre.



**Figura 9. Micrografías ópticas de recubrimientos de ZIF-8 en cobre luego de los tests de adherencia: a) Sin ciclo térmico; b) Con ciclo térmico.**

Con respecto a la estabilidad térmica intrínseca de las películas, aunque en literatura existen datos para cristales de ZIF-8, que fueron determinados principalmente por TGA, el comportamiento de esta fase en forma de película sobre un sustrato de alta conductividad térmica podría ser diferente. Por lo tanto, se realizaron estudios TXRD y DRIFT. En la Figura 10a se puede ver que a temperatura ambiente, las señales XRD más representativas del MOF en  $2\theta = 7,4^\circ$ ;  $10,4^\circ$ ;  $12,7^\circ$  y  $18,0^\circ$  están presentes en la película. Éstas, permanecen sin cambios cuando la muestra se lleva hasta  $350^\circ\text{C}$  e incluso después de mantenerlas a esa temperatura durante 1 h (350-1). Sin embargo, cuando la temperatura alcanzó los  $400^\circ\text{C}$ , se observó una ligera disminución en la intensidad de todos los picos de XRD, indicando el inicio del colapso de la película MOF, que se manifestó completamente a  $450^\circ\text{C}$ . La Figura 10b muestra una experiencia similar analizando en este caso los espectros DRIFT en rampas de temperatura, presentándose también los espectros de cristales de ZIF-8 y de la lámina de cobre original. En la muestra con el recubrimiento de ZIF-8, se observaron las señales típicas de este MOF, que en su mayoría corresponden a los modos de vibración del anillo imidazolato [1], como se observa en el polvo ZIF-8 (Figura 10b). Al incrementar la temperatura dichas señales se mantienen, indicando la estabilidad de los enlaces en la estructura del ZIF-8 hasta aproximadamente  $380^\circ\text{C}$  a partir de la cual disminuye la intensidad de todas las señales, especialmente aquellas entre  $1100\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ . Finalmente, después de permanecer una hora a  $400^\circ\text{C}$  (400-1), se observó un espectro similar al de la lámina de cobre sin recubrir. Los resultados de TXRD y DRIFT

muestran que la temperatura máxima a la que estas películas de ZIF-8 sobre láminas de cobre podrían ser utilizadas sin perder sus propiedades fisicoquímicas es de aproximadamente 350 °C. Tales límites son compatibles con su potencial empleo en reacciones en fase gaseosa a temperaturas moderadas, como la oxidación de CO.



**Figura 10. Evolución térmica de la película ZIF-8/Cu en atmósfera de He: a) Patrones de XRD en temperatura programada; b) Espectros de DRIFT en temperatura programada.**

## 7. Conclusiones parciales

Se investigó el crecimiento de películas del Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) sobre sustratos basados en cobre. Se analizaron protocolos de síntesis en presencia de Dimetilformamida (DMF), agua y metanol sobre diversos sustratos. En sustratos basados en cobre y empleando DMF no se desarrolló la película de ZIF-8, mientras que se favoreció la formación de una película densa de óxido de cinc. Se observó que la química superficial del sustrato interfiere en la selectividad al crecimiento sobre éste, en vista de que se obtuvo una película de MOF en sustratos cerámicos en iguales condiciones de síntesis. Por otra parte, empleando una mezcla basada en agua se inhibió el crecimiento de ZnO aunque el crecimiento de ZIF-8 no se vio favorecido. Por el contrario, empleando una mezcla de reacción basada en metanol y con el agregado de acetato, las interacciones sustratos-precursores se vieron

favorecidas conduciendo al desarrollo de una película continua, adherente y uniforme sobre sustratos de cobre. Estas películas cubrieron total y uniformemente las láminas y exhibieron orientaciones cristalográficas preferenciales en los planos (110) y (211). Además, presentaron una buena estabilidad mecánica, permaneciendo fuertemente ancladas al sustrato luego de ensayos agresivos de estabilidad en ultrasonido y ciclado térmico. Por TXRD y DRIFT se determinó que las películas conservan sus características físico-químicas hasta aproximadamente 350 °C. La información obtenida tiene implicancia en el desarrollo de nuevos catalizadores estructurados basados en películas de este MOF, lo cual se desarrolla en el siguiente capítulo.

## 8. Bibliografía

- [1] K. S. Park *et al.*, "Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 103, no. 27, pp. 10186–10191, 2006.
- [2] L. Kiwi-Minsker and A. Renken, "Microstructured reactors for catalytic reactions," *Catal. Today*, vol. 110, no. 1–2, pp. 2–14, 2005.
- [3] Y. Pan, Y. Liu, G. Zeng, L. Zhao, and Z. Lai, "Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals in an aqueous system," *Chem. Commun.*, vol. 47, no. 7, pp. 2071–2073, 2011.
- [4] J. Cravillon, S. Münzer, S. Lohmeier, A. Feldhoff, and K. Huber, "Rapid Room-Temperature Synthesis and Characterization of Nanocrystals of a Prototypical Zeolitic Imidazolate Framework," *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 8, pp. 1–21, 2009.
- [5] J. Cravillon, R. Nayuk, S. Springer, A. Feldhoff, K. Huber, and M. Wiebcke, "Controlling zeolitic imidazolate framework nano- and microcrystal formation: Insight into crystal growth by time-resolved in situ static light scattering," *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 8, pp. 2130–2141, 2011.
- [6] J. M. Zamaro, M. A. Ulla, and E. E. Miró, "Improvement in the catalytic performance of In-mordenite through preferential growth on metallic monoliths," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 308, pp. 161–171, 2006.
- [7] L. C. J. Verduijn, A. Bons, M. Anthonis, "Molecular sieves and processes for their manufacture," *Int. Pat. Appl. PCT WO 96/01683*, 1996.
- [8] H. Bux, A. Feldhoff, J. Cravillon, M. Wiebcke, Y. S. Li, and J. Caro, "Oriented zeolitic imidazolate framework-8 membrane with sharp H<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> molecular sieve separation," *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 8, pp. 2262–2269, 2011.
- [9] J. Caro, M. Noack, P. Kölsch, and R. Schäfer, "Zeolite membranes - state of their development and perspective," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 38, no. 1, pp. 3–24, 2000.
- [10] T. H. Muster and I. S. Cole, "The protective nature of passivation films on zinc: Surface charge," *Corros. Sci.*, vol. 46, no. 9, pp. 2319–2335, 2004.
- [11] S. Mei, J. Yang, and J. M. F. Ferreira, "Effect of Dispersant Concentration on Slip Casting of Cordierite-Based Glass Ceramics," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 241, no. 2, pp. 417–421, 2001.
- [12] Y. Zhao, W. Xing, N. Xu, and F. S. Wong, "Effects of inorganic electrolytes on zeta potentials of ceramic microfiltration membranes," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 42, no. 2, pp. 117–121, 2005.
- [13] *Dimethylformamide (DMF) Health and Safety Guide No.43 - IPCS International*

- Programme on Chemical Safety*, First Edit. World Health Organization, Geneva, 1990.
- [14] T. Soejima, H. Yagyu, N. Kimizuka, and S. Ito, "One-pot alkaline vapor oxidation synthesis and electrocatalytic activity towards glucose oxidation of CuO nanobelt arrays," *RSC Adv.*, vol. 1, no. 2, pp 187–190, 2011.
  - [15] J. Cravillon, S. Münzer, S. J. Lohmeier, A. Feldhoff, K. Huber, and M. Wiebcke, "Rapid room-temperature synthesis and characterization of nanocrystals of a prototypical zeolitic imidazolate framework," *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 8, pp. 1410–1412, 2009.
  - [16] M. C. McCarthy, V. Varela-Guerrero, G. V. Barnett, and H. K. Jeong, "Synthesis of zeolitic imidazolate framework films and membranes with controlled microstructures," *Langmuir*, vol. 26, no. 18, pp. 14636–14641, 2010.
  - [17] J. J. Leahy, C. Macken, and M. Ryan, "The effects of radiofrequency electromagnetic radiation on the adhesion behavior of aqueous suspensions," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 225, pp. 209–213, 2000.
  - [18] H. Chen, L. Wang, J. Yang, and R. T. Yang, "Investigation on Hydrogenation of Metal–Organic Frameworks HKUST-1, MIL-53, and ZIF-8 by Hydrogen Spillover," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, pp. 7565–7576, 2013.
  - [19] "NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, <http://srdata.nist.gov/xps>."
  - [20] F. Tian *et al.*, "Surface and stability characterization of a nanoporous ZIF-8 thin film," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 26, pp. 14449–14456, 2014.
  - [21] M. C. Biesinger, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, and R. S. C. Smart, "Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 3, pp. 887–898, 2010.

## CAPITULO 4

### Micro-reactores basados en películas de ZIF-8/Cobre

*En el Capítulo anterior se estudió el crecimiento de películas de ZIF-8 sobre sustratos lisos basados en cobre, lográndose obtener películas uniformes y adherentes del MOF. El siguiente desafío fue obtener dichas películas en los sustratos con configuración de micro-canales. En este Capítulo, se discute el estudio de este aspecto. Se analiza la conformación de micro-canales en el sustrato, el crecimiento de las películas de MOF en éstos y finalmente se explora la aplicación de las películas en un micro-reactor, empleando la oxidación de CO como modelo de caracterización catalítica.*

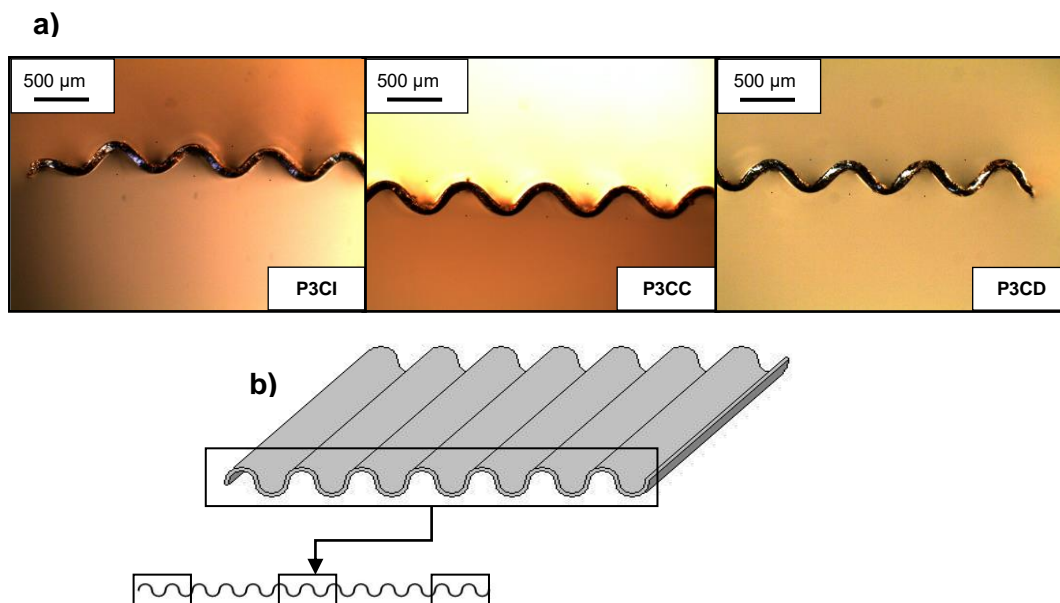
---



## 1. Conformación de los micro-canales

Las láminas de cobre fueron micro-plegadas con un dispositivo desarrollado en el laboratorio para tal fin, cuyas características fueron detalladas en el Capítulo 2. En esta etapa se ajustaron las condiciones del proceso de plegado, como ser la separación entre los rodillos, la selección del papel de protección para evitar la rotura del sustrato (separadores), etc. El plegado realizado en distintas condiciones se fue controlando mediante la toma y el análisis de micrografías transversales de distintas muestras, empleando un estereomicroscopio. Se determinó que la incorporación de un papel tipo vegetal envolviendo la lámina metálica, resulta de gran importancia debido a que actúa como amortiguador de la presión ejercida por los dientes del rodillo sobre las láminas, evitando que se produzcan quiebres o cortes en la superficie del material. No obstante esto, se debió ir regulando la separación entre los rodillos, dado que una pequeña separación causó el corte de las láminas mientras que una separación muy grande no producía el plegado deseado. El procedimiento se fue ajustando en cuanto a las cualidades de los canales generados mediante el estudio de las micrografías. A partir de éstas, se midieron las dimensiones fundamentales de los micro-canales, como la distancia entre las crestas o ancho (A), la profundidad de los canales (P), la relación de aspecto (A/P) y el diámetro hidráulico ( $D_h$ ).

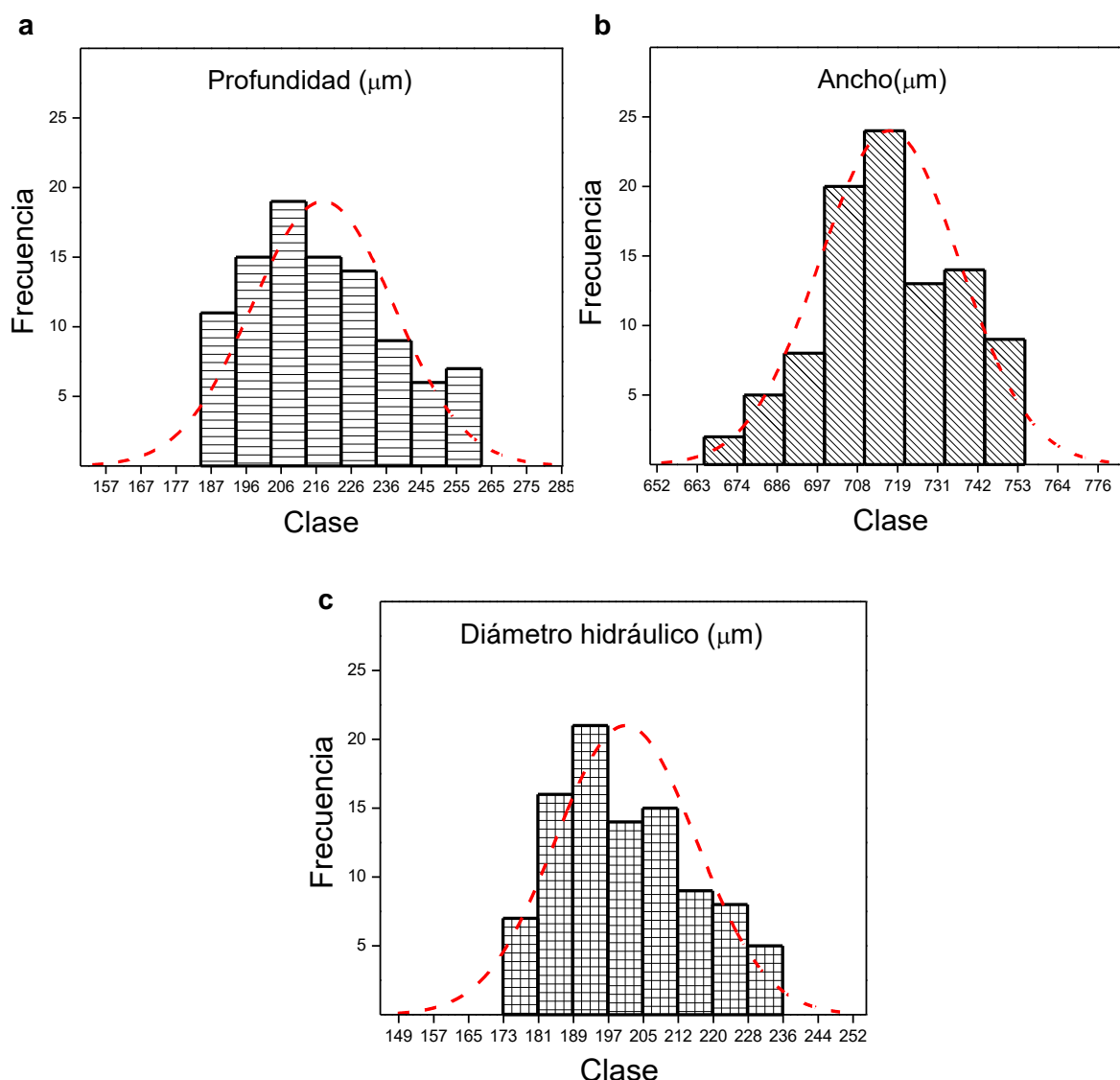
Una vez ajustadas las condiciones donde se obtuvieron canales con el plegado adecuado, se verificó la reproducibilidad del proceso. Para esto, se determinaron estadísticamente las dimensiones características de los canales tomando imágenes representativas de éstos en las zonas centrales y extremas de las láminas plegadas, como se muestra en la Figura 1. Para ello, de un set de 24 láminas plegadas en condiciones optimizadas, se le tomaron fotografías a 4 de ellas elegidas al azar. A las mismas se les midió el ancho y la profundidad de los canales en las 3 zonas mencionadas. Las mediciones se realizaron utilizando el software ImageTool 3.0. Por otro lado, utilizando el software Microsoft Excel, se realizó el análisis estadístico descriptivo, y se obtuvieron valores característicos de la muestra como la media y la desviación estándar.



**Figura 1. a) Micrografías ópticas de una lámina micro-plegada de cobre en vistas laterales, tomadas en zonas extremas de la izquierda (P3CI), de la derecha (P3CD) y zona central (P3CC); b) Esquema de la lámina plegada y los sectores analizados.**

Como se observa en Figura 2 se logró obtener una buena uniformidad en las dimensiones de los micro-canales, ya que tanto la profundidad (P) (Figura 2a) como el ancho (A) (Figura 2b) presentaron un perfil similar a una distribución normal, con una desviación estándar baja. El valor promedio de la profundidad (P) fue de  $218 \pm 20 \mu\text{m}$  (Figura 2a) y se notó una leve asimetría derecha en el histograma, en tanto que el ancho entre crestas de los micro-canales (A) fue de  $717 \pm 20 \mu\text{m}$  con una ligera desviación de la distribución hacia la izquierda (Figura 2b). Dichas dimensiones otorgan una relación de aspecto (A/P) de alrededor de 3. Las láminas de cobre son muy maleables y probablemente este factor propició la buena conformación de los micro-canales, obteniéndose un total de 54 micro-canales por cada sustrato. El diámetro hidráulico ( $D_h$ ) es una dimensión característica, que representa en forma más realista el comportamiento de un flujo de reactivos. Se aproximó la sección transversal de los micro-canales a una forma triangular, y de esta forma  $D_h$  se estimó como  $D_h = 4a/p$  [1], en donde a y p son el área de la sección del canal y su perímetro, respectivamente. Así, se obtuvieron canales con valores de  $D_h$  que presentaron una distribución en torno de  $201 \mu\text{m} \pm 16 \mu\text{m}$  y un leve sesgo positivo (Figura 2c). Estas dimensiones caen

claramente en el rango establecido para micro-reactores ( $D_h \leq 500 \mu\text{m}$ ). Por lo tanto, estos sustratos resultan óptimos para ser empleados como plataforma para el desarrollo de las películas del MOF para luego conformar un micro-reactor. Por otra parte, considerando las condiciones de flujo de los gases de reacción en la posterior aplicación catalítica (30 ml/min), esta dimensión ( $D_h$ ) brinda el desarrollo de un flujo laminar ( $N^\circ$  de Reynolds  $Re = 0,8$ ), el cual fue calculado como  $Re = \frac{\rho v_s D_h}{\mu}$ , siendo  $\rho$  la densidad del fluido,  $v_s$  la velocidad del fluido,  $D_h$  el diámetro hidráulico y  $\mu$  la viscosidad dinámica (detalles del cálculo en el Anexo II).



**Figura 2.** Histogramas de distribución de las dimensiones características obtenidas en los micro-canales de cobre por micro-plegado: a) Profundidad (P); b) Ancho (A); c) Diámetro hidráulico ( $D_h$ ).

## 2. Crecimiento de películas de ZIF-8 en micro-canales

### 2.1. Análisis de alternativas de siembra

En varias experiencias de síntesis directas (SD) efectuadas en sustratos planos de cobre, se pudo confirmar que mediante esta variante de síntesis no es posible formar una película continua de cristales de ZIF-8. Esto llevó a la necesidad de plantear una etapa previa que desacople la nucleación, por ejemplo, empleando siembra de nanocristales. Como se discutió en el Capítulo 3, se lograron obtener películas de ZIF-8 sobre sustratos planos de cobre, mediante síntesis secundaria empleando como método de siembra la técnica de frotado (*rubbing*) con nanocristales. Sin embargo, en las láminas con micro-canales no es factible aplicar este método, ya que no se pueden anclar físicamente los nanocristales en el interior de los micro-canales, siendo necesario pensar en métodos de siembra alternativos. Por este motivo, se hicieron algunos ensayos preliminares en sustratos planos para, en caso de obtener un resultado positivo, realizar el mismo proceso de siembra en las láminas micro-plegadas.

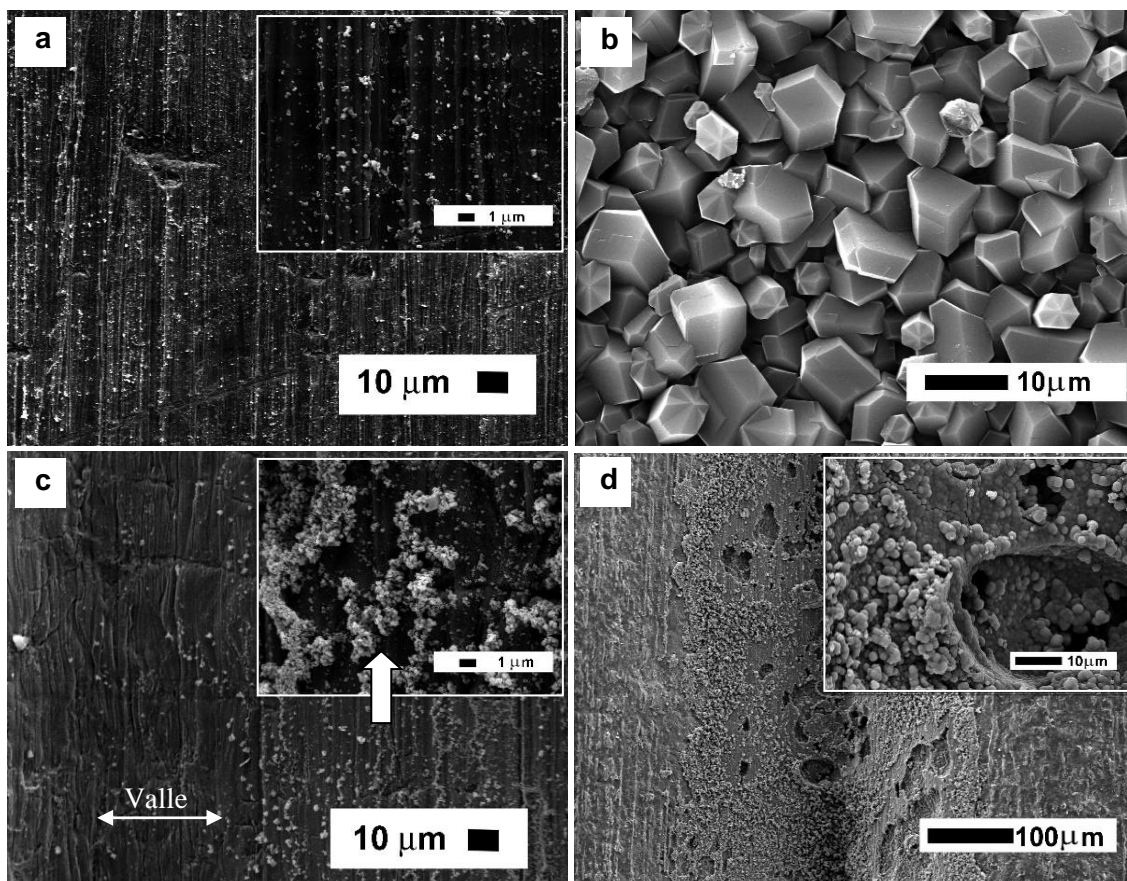
En primera instancia se intentó el anclaje electrostático mediante un pre-tratamiento del sustrato con un polímero iónico, método que se ha llevado a cabo previamente en el grupo de trabajo para la síntesis de películas de zeolitas sobre sustratos metálicos [2]. Estas experiencias se efectuaron teniendo en cuenta que, como se mencionó en el Capítulo 3, los cristales de ZIF-8 adoptan cargas positivas en suspensiones alcohólicas y acuosas. El método se basa en la atracción electrostática de poliones con carga opuesta. Esto se llevó a cabo mediante la siguiente metodología: en primera instancia se sumergió el sustrato de cobre por un periodo de 10 min en una solución acuosa (0,04 % p/p) de un polielectrolito aniónico de poliacrilamida (A-PAM) con fórmula  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CONH}_2)\text{-CH}_2\text{CH}(\text{COO}^-)\text{Na}^+$ . Luego de un lavado en agua y secado con  $\text{N}_2$ , se lo sumergió 10 min en una suspensión etanólica de cristales de ZIF-8 de origen comercial. Por último, previo lavado con agua y secado con  $\text{N}_2$  se colocó la lámina en autoclave. Estas experiencias fueron repetidas en varios intentos y no se obtuvieron resultados positivos, incluso recurriendo al empleo de otro polielectrolito aniónico (Polimetacrilato de amonio o DARVAN C). Tampoco se obtuvieron resultados mediante la deposición secuencial polímero catiónico-aniónico empleando en forma alternada el polímero aniónico con el compuesto catiónico polidialildimetilamonio

(PDDA). Especulamos que probablemente la voluminosa cadena del polímero orgánico adsorbido en el sustrato puede interferir en el mecanismo de crecimiento de los cristales de ZIF-8 sembrados, dado que en este caso se trata de una polimerización en la que interviene el ligando orgánico del MOF.

Otra alternativa analizada fue el empleo de la técnica de deposición electroforética (EPD). Esto se puede plantear dado que el sustrato de cobre es conductor y puede utilizarse como cátodo. Para ello se utilizó un potencióstato el cual posee un electrodo de Ni. El sustrato plano de cobre se sumergió en la suspensión de cristales de ZIF-8 en etanol y luego se aplicó a éste un potencial negativo (-0,1 V) por un tiempo de 5 min. En esta situación, los núcleos en suspensión con potencial zeta positivo migrarían hacia el cátodo depositándose uniformemente sobre el mismo, obteniéndose así una siembra de nanocristales. Luego de este proceso, el sustrato se secó y se llevó a síntesis solvotérmica. Por un lado, al observar por SEM los sustratos sembrados por esta técnica (previo a la síntesis solvotérmica), se verificó que estaban cubiertos con nanocristales dispersos (no una capa continua) del MOF, pero de una forma homogénea (Figura 3a). Luego, al someter estos sustratos a tratamiento solvotérmico se observó la formación de una película continua de cristales con morfología típica de ZIF-8 como puede verse en la Figura 3b. Dicha película fue continua en toda la superficie del sustrato y se observaron además de los típicos cristales dodecaedros, formaciones prismáticas que no son comúnmente encontradas en este tipo de material, aunque ha sido reportada tal morfología en una película de ZIF-8 sintetizada sobre polisulfona porosa [3].

Teniendo en cuenta el resultado positivo en láminas lisas, se llevó a cabo el mismo tratamiento en los sustratos micro-plegados. No obstante, en éstos no se logró desarrollar una película continua del MOF. Como se observa en la Figura 3d el sustrato se cubrió de una capa de material amorfo con algunos sectores en los que se distingue una acumulación de nanocristales del MOF. Al analizar por SEM el sustrato micro-plegado sembrado por EPD se observó una distribución inhomogénea de semillas sobre la superficie (Figura 3c), notándose acumulaciones de agregados en las crestas de los micro-canales y zonas sin deposición de cristales en los valles de los mismos. Inferimos que esta disposición se puede deber a efectos del campo eléctrico

relacionados con la superficie ondulada del sustrato y que ello no fue suficiente para lograr un desarrollo de la película en la etapa de síntesis.



**Figura 3.** Imágenes SEM de sustratos de cobre sembrados por EPD: a) Sustrato plano sembrado; b) Sustrato plano sembrado y sometido a síntesis; c) Sustrato micro-plegado sembrado; d) Sustrato micro-plegado sembrado y sometido a síntesis.

## 2.2. Crecimiento in situ de películas en micro-canales

En las experiencias de síntesis de sustratos con micro-canales tratados por EPD, se efectuaron además experiencias testigos con sustratos plegados sin ningún pre-tratamiento. Sorpresivamente, luego del tratamiento solvotérmico de dichos sustratos se comprobó por XRD el desarrollo de una fase pura de ZIF-8 dada la presencia de todas las señales XRD indexadas para este MOF, que se suman a las intensas señales típicas del sustrato (Figura 4, 10h). Esta experiencia fue repetida, obteniéndose en todos los casos películas desarrolladas del MOF y ello significa que el crecimiento de éstas en el sustrato se corresponde con un proceso de síntesis directa (SD). Al observar

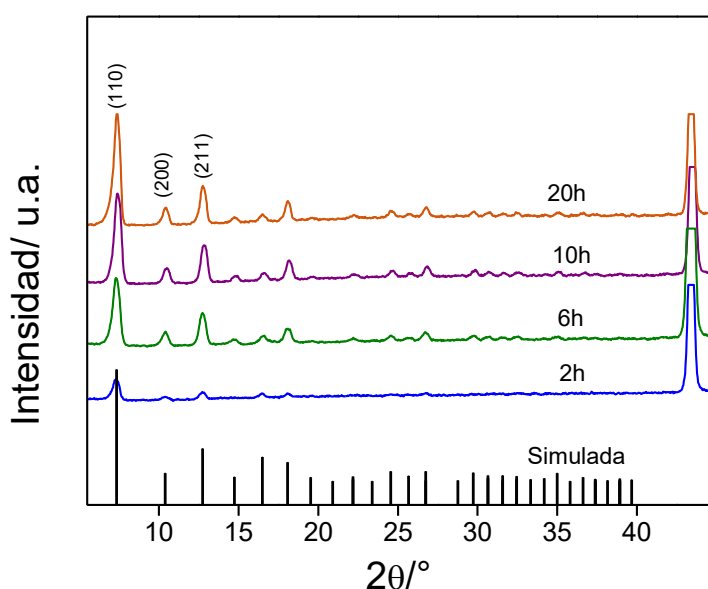
por SEM esta muestra (10 h) se pudo comprobar un crecimiento uniforme de cristales que cubrieron totalmente los micro-canales (Figura 5a), con un tamaño en superficie de unos 12  $\mu\text{m}$  y un espesor de película de unos 15  $\mu\text{m}$ . Dicho espesor fue similar tanto en las crestas como en los valles de los micro-canales, es decir que la película se formó en forma homogénea en todo el sustrato como se observa en la imagen de la Figura 5b.

Al reducir el tiempo de tratamiento solvotérmico a 6 h, se continuaron observando con intensidad todas las señales XRD de ZIF-8 (Figura 4) e incluso se definieron claramente en la muestra tratada por sólo 2 h (Figura 4). No obstante, se puede advertir cómo evoluciona la intensidad de las señales a medida que se incrementa el tiempo de síntesis. A pesar de esto, en el difractograma de la muestra tratada por 20 h no se visualizaron cambios significativos en la intensidad de las señales respecto a la muestra tratada por 10 h (Figura 4). Esto indicaría que en el rango de tiempo comprendido entre 10 h y 20 h la película de ZIF no evolucionó apreciablemente. En estos casos, las principales señales de difracción de las películas obtenidas por síntesis directa, presentan una relación de intensidades relativas semejantes a las del polvo. Al comparar, por ejemplo, las relaciones entre las intensidades integradas de las señales de los planos (110) y (200) del patrón de difracción del polvo con las correspondientes de las películas mediante el índice CPO, se obtuvieron valores cercanos a cero, indicando la ausencia de orientaciones cristalográficas preferenciales. Es decir que se presenta una distribución azarosa de los cristales en la superficie del sustrato, lo cual es típico de crecimientos obtenidos por SD y contrasta con las cualidades de los crecimientos de ZIF-8 obtenidos por síntesis secundaria (SS) en este sustrato, como se discutió en el Capítulo anterior.

Por SEM se determinó la evolución morfológica de las películas sintetizadas en el rango de tiempo de 2 a 10 h (Figura 5). Si se compara con la morfología de los cristales en las películas obtenidas en sustratos planos por SS en iguales condiciones de síntesis (tiempo y temperatura), no hay diferencias significativas en cuanto a tamaño de cristales y espesor del film, pero sí respecto a su intercrecimiento. En este sentido, en las películas obtenidas por SD se genera un menor intercrecimiento, manteniéndose más definida la individualidad de los cristales en la película, como se aprecia en la Figura 5a. Por otra parte, la película obtenida tras 6 h también presentó

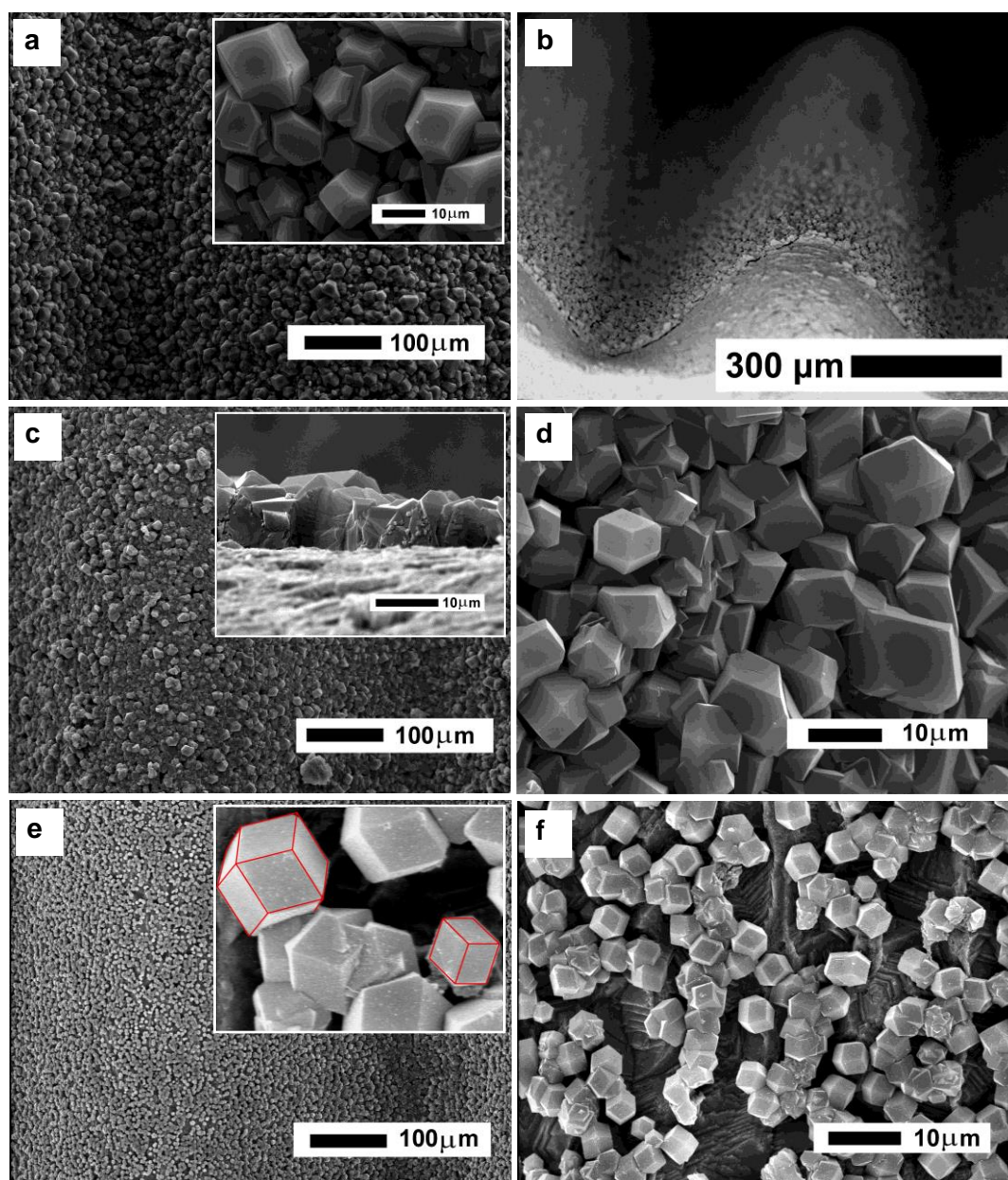
una característica uniforme y continua (Figura 5c), aunque se apreció una reducción en el tamaño de los cristales ( $8\ \mu\text{m}$ ) y espesor del film a unos  $9\ \mu\text{m}$  (Figura 5c y d). En tanto, tras 2h de tratamiento ya se pudieron observar pequeños cristales ( $5\ \mu\text{m}$ ) dispersos de manera homogénea sin formar una película continua (Figura 5e). En la Figura 5f se puede ver que con este corto tiempo de tratamiento, se produce un desarrollo incipiente de los cristales, algunos con forma cúbica que en algunos casos comienzan a adoptar la típica forma dodecaédrica característica de los cristales de ZIF-8. Esta evolución morfológica está en concordancia con la morfología reportada para cristales de este MOF en las etapas tempranas de su crecimiento [4].

Las películas del MOF obtenidas en el interior de micro-canales en configuración abierta, totalmente expuestos al medio de síntesis, fueron uniformes, sin la formación de grandes agregados o depósitos inhomogéneos, lo cual es uno de los requisitos para su posible utilización en un micro-reactor. La película obtenida tras 10 h mostró una calidad óptima, con un cubrimiento de alrededor de  $0,5\ \text{mg}/\text{cm}^2$  por cada lado de la lámina (Anexo II). Además, se confirmó la elevada porosidad de la película. Se analizaron pequeñas láminas con recubrimientos, obteniéndose una superficie específica (BET) de  $1417\ \text{m}^2/\text{g}$ , valor similar al obtenido experimentalmente para los cristales de ZIF-8 comerciales utilizados para el sembrado ( $1432\ \text{m}^2/\text{g}$ ).



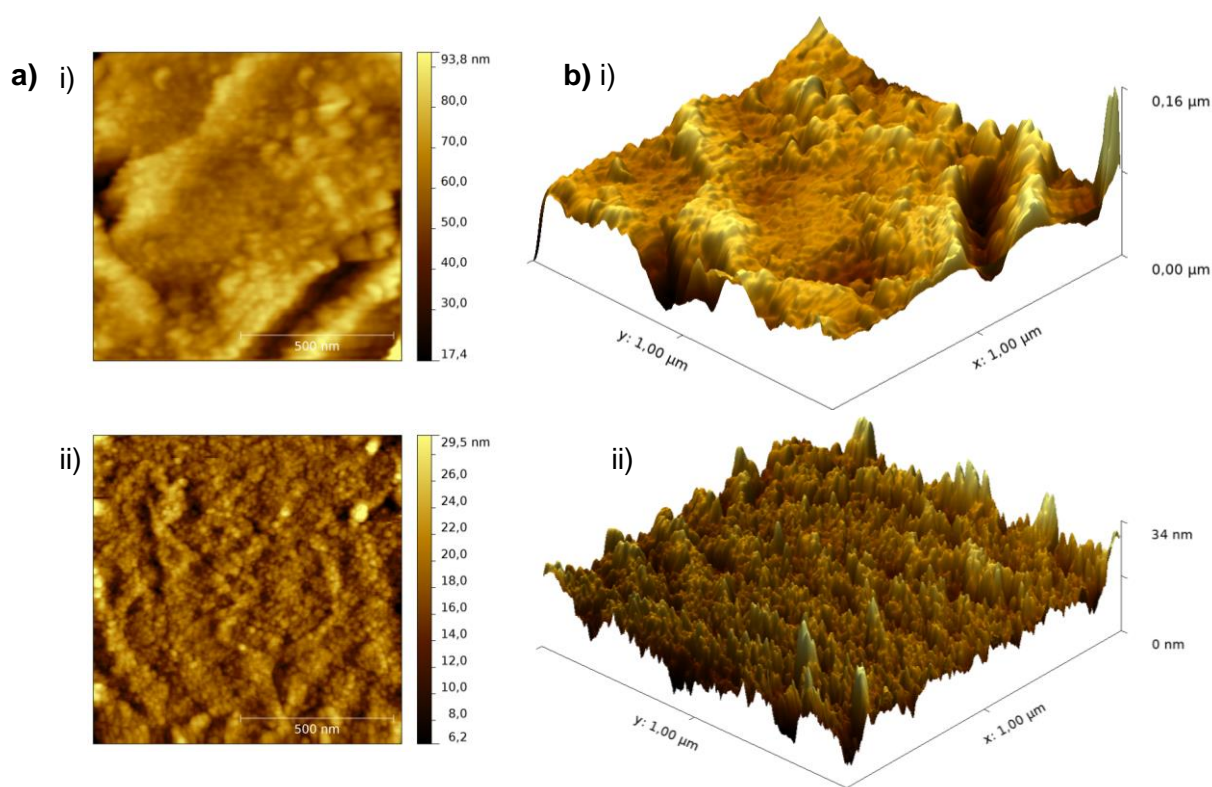
**Figura 4. Patrones XRD de películas obtenidas por síntesis directa en sustratos micro-plegados de cobre a diferentes tiempos de tratamiento.**





**Figura 5.** Micro-canales de cobre con películas de ZIF-8 obtenidas a diferentes tiempos de tratamiento. Crecimiento obtenido a 10 h: a) Vista frontal; b) Vista transversal; Crecimiento obtenido a 6 h: c) Vista frontal; d) Vista transversal; Crecimiento obtenido a 2 h: e) Vista frontal; f) Vista transversal.

En contraste con lo sucedido en las experiencias de síntesis en sustratos planos, el hecho de haber obtenido por SD un denso desarrollo de cristales en los micro-canales, incluso tras pocas horas de tratamiento, sugiere una promoción del proceso de nucleación en la superficie de estos sustratos. Esta diferencia podría estar asociada a cambios en la microestructura superficial del sustrato. Para evaluar esta posibilidad, se analizaron sustratos planos y micro-plegados mediante AFM.



**Figura 6. (a) Imágenes AFM topográficas (i) placa de cobre lisa; (ii) placa de cobre plegada. (b) Representación 3D de imágenes AFM topográficas: (i) placa de cobre lisa y (ii) placa de cobre plegada.**

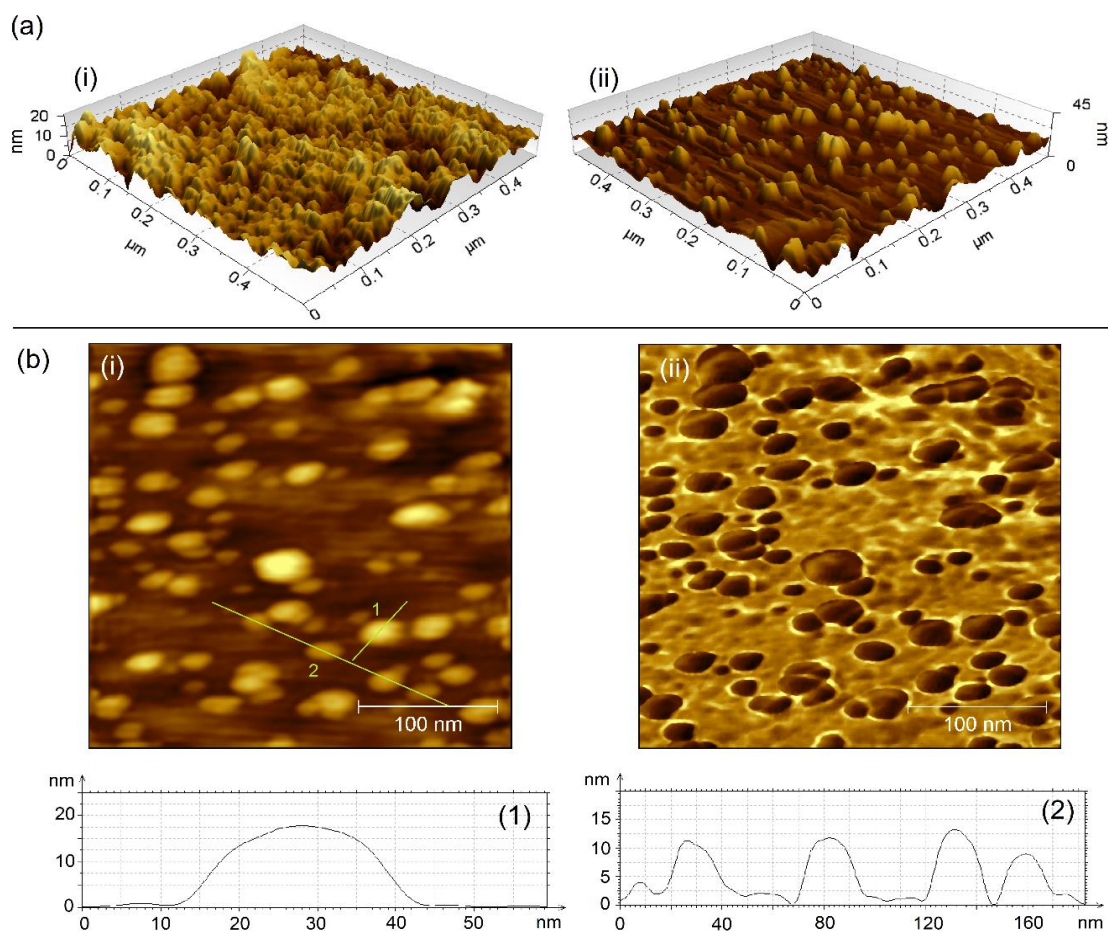
El perfil topográfico del sustrato con micro-canales exhibe una superficie con estructura de grano fino (Figura 6a ii), que es típica de electrodepositos de cobre. Esto está en acuerdo con el origen de este sustrato comercial, que es obtenido por un proceso de laminado de depósitos electrolíticos. Sin embargo, pudo comprobarse que el tamaño de estos granos es mucho menor y se encuentran en mayor proporción en el sustrato con micro-canales comparado con el sustrato de cobre plano (Figura 6 a i).

Esto se percibe claramente en las imágenes de representación topográfica 3D (Figuras 6 b). Dicha diferencia podría generarse por la compresión sufrida por el sustrato durante el proceso de micro-plegado. La nanorugosidad presente en el sustrato plegado podría fomentar el desarrollo de la película, ya que provee una elevada densidad de sitios para la etapa inicial de nucleación del MOF.

Por otra parte, el perfil 3D de la superficie del sustrato sometido a SD por 1 h exhibe una modificación de dicha estructura superficial (Figura 7a<sub>ii</sub>). Se observan formaciones nanométricas que se deberían a los núcleos del MOF en sus etapas iniciales, depositadas sobre una superficie del micro-canal algo más suavizada que la original. Esto último, se asocia a la disolución parcial del sustrato que ocurre en el transcurso del tratamiento solvotérmico. La imagen SEM de esta muestra (Figura A1-5) confirma también la presencia de pequeñas partículas dispersas sobre la superficie del sustrato. Los perfiles de altura trazados sobre las imágenes AFM topográficas (Figura 7b<sub>i</sub>) indican que estas formaciones tienen alturas entre 5 y 20 nm y diámetros basales entre 10 y 50 nm. Asimismo, las imágenes de contraste de fase (Figura 7b<sub>ii</sub>) confirman que estos depósitos son de naturaleza química diferente a la del sustrato, demostrando la hipótesis de que son núcleos de MOF. Esto se corresponde con estudios previos de crecimiento de cristales de ZIF-8 en metanol, que indican una evolución rápida de la formación de la fase del MOF con un incremento de la cristalinidad en los primeros 30-40 min de síntesis, en donde se pueden visualizar los primeros cristales [5].

Debe remarcarse también, que no obstante la marcada influencia del mayor número de sitios de nucleación en la promoción del crecimiento de la película en los sustratos micro-plegados, la eliminación de la capa de óxido superficial (mediante lavado con ácido) resultó un factor determinante para el desarrollo de la misma.





**Figura 7. (a) Representación 3D de imágenes AFM topográficas: (i) placa de cobre plegada; (ii) placa de cobre plegada con tratamiento solvotérmico por 1 h. (b) Imágenes AFM topográficas (i) y de fase (ii) de la placa de cobre con tratamiento solvotérmico por 1 h. Los perfiles de altura (1) y (2) fueron trazados sobre la imagen b (i).**

### 3. Activación y ensayo catalítico de las películas de ZIF-8

La formación exitosa de una película continua y uniforme del MOF en los sustratos con micro-canales, permitió a continuación analizar la incorporación de especies activas en las mismas. La hipótesis es evaluar el posible empleo de dichas películas de MOF como medio de dispersión de centros activos para reacciones catalíticas gas-sólido. Una cuestión importante a tener en cuenta en la incorporación de centros metálicos en los MOFs, es que el procedimiento de descomposición del precursor introducido sea compatible con la estabilidad térmica del material. Si bien el ZIF-8 es uno de los MOFs con mayor estabilidad reportados, en general los MOFs son materiales con una estabilidad térmica mucho menor que la de soportes inorgánicos

convencionales, como óxidos, zeolitas, etc. Teniendo en cuenta esto, la posibilidad de incorporar un metal disperso evitando un tratamiento térmico, sería una opción muy adecuada. En este sentido, consideramos impregnar precursores de plata que podrían luego reducirse por algún procedimiento no térmico. Además, en los últimos años se ha reconocido por un lado que las nanopartículas de Ag dispersas en sustratos como alúmina, silica y SBA-15 presentan actividad y estabilidad en la oxidación de CO a bajas temperaturas [6]. También se ha informado que varios tipos de MOFs como Cu-(BTC), MOF-508, MIL-68(In), pueden soportar especies de plata distribuidas uniformemente a través de su estructura [7].

Por otra parte, para la obtención de partículas de Ag dispersas han sido reportados trabajos de reducción foto inducida con radiación ultravioleta de  $\text{AgNO}_3$  en alcoholes (etanol [8], polivinilalcohol [9]) Este método sería factible de aplicar en MOFs. Con estas premisas, decidimos incorporar plata como centro activo en las películas de ZIF-8, tal cual se describió en la sección experimental del Capítulo 2. De esta forma se obtuvieron sistemas denominados  $\text{Ag}(x)/\text{ZIF-8}/\text{MR}$ , donde  $x$  indica el contenido de plata en mg incluido en las películas y MR denota su conformación en un micro-reactor. Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo desde temperatura ambiente hasta 300 °C en virtud de que los ensayos de estabilidad termo-mecánica efectuados en este tipo de películas (Capítulo 3) mostraron que son estables en atmósferas inertes hasta temperaturas cercanas a los 350 °C. Se remarca que los ensayos catalíticos se efectuaron colocando solo dos unidades (sustratos recubiertos con películas de Ag-MOF) en el alojamiento del micro-reactor. Si bien pueden ubicarse una mayor cantidad de unidades catalíticas, el objetivo no es buscar la mayor productividad, sino caracterizar catalíticamente las películas, analizar su comportamiento y plantear su posible empleo en este tipo de reacciones.

Los resultados de los ensayos catalíticos se muestran en la Figura 8, en donde se incluye el resultado obtenido para el micro-reactor sin contener plata, ZIF-8/MR, a modo de comparación. Como se indicó en el Capítulo 3, sabemos que durante la síntesis de la película de ZIF-8 sobre el sustrato, una cierta cantidad de cobre se disuelve y queda retenido en la estructura de la película del MOF. Esto también se había confirmado por XPS de la superficie de las películas, en donde se determinó una pequeña cantidad de  $\text{Cu}^+$  superficial. Además, un análisis EDS y escaneo lineal

elemental de un corte transversal de esta muestra (Figura AI-6), confirma la presencia de cobre disperso en toda la película de ZIF-8.

Considerando que las especies de cobre son activas en la oxidación de CO, es probable que éstas estén interviniendo en la actividad del micro-reactor ZIF-8/MR. Puede observarse (Figura 8a), que se obtiene un 50% de conversión de CO ( $T^{50}$ ) a 280 °C. Esta actividad observada la asociamos a especies dispersas de  $Cu^+$  en la película, pero también al módulo de alojamiento que posee una superficie interna de latón, teniendo en cuenta que ha sido demostrado que los cristales de ZIF-8 por si solos son inactivos en esta reacción [10]. En el micro-reactor al que se le incorporó por impregnación una pequeña cantidad de Ag, la actividad se vio incrementada, tal como se muestra en la Figura 8b para la muestra Ag(0,5)ZIF-8/MR, logrando una  $T^{50}$  a 250 °C, como consecuencia en principio de la actividad de especies de Cu y de Ag en la película. En los dos casos anteriores, las curvas en las experiencias de T ascendentes fueron muy similares a las obtenidas en T descendentes. A continuación, se analizaron otros dos micro-reactores con mayores contenidos de plata, los que fueron denotados como Ag(1,0)ZIF-8/MR y Ag(1,5)ZIF-8/MR, respectivamente. Como se muestra en las Figuras 8c y 8d, la  $T^{50}$  en estos casos fue de 210 °C y 225 °C, respectivamente. Puede observarse que la conversión se incrementó cuando el contenido de plata aumentó de 0,5 mg a 1,0 mg pero no se observó el mismo efecto para el catalizador con 1,5 mg de Ag.

Se estimaron las velocidades de reacción considerando la plata como especie activa, por gramo de Ag a 200 °C, según lo descrito en el Capítulo 2, y tomaron valores similares cuando se compararon Ag(0,5)ZIF-8/MR y Ag(1,0)ZIF-8/MR ( $6 \cdot 10^{-5}$  mol/s g), pero fue algo menor para la muestra Ag(1,5)ZIF-8/MR ( $4 \cdot 10^{-5}$  mol/s g). Estos resultados indican que cuando se tiene bajas proporciones de especies activas, éstas se encuentran accesibles en la película de ZIF. No obstante, cuando la carga se incrementa, las especies podrían bloquear la estructura del MOF o bien sinterizar. El valor de velocidad de reacción calculado para el micro-reactor con mejor performance (Ag(1,0)ZIF-8/MR) es algo mayor que el calculado mediante datos extraídos de literatura y procesados para Ag-MOF ( $4 \cdot 10^{-5}$  mol/s g) [11] y Cu-MOF ( $2 \cdot 10^{-5}$ ) [12] y algo menor respecto al catalizador Au/ZIF-8 ( $1 \cdot 10^{-4}$  mol/s g) [10].

Como se observa en la Figura 8, las conversiones de CO fueron medidas incrementando la temperatura hasta los 300 °C, tomando puntos en segmentos isotérmicos de la rampa, y luego en un programa similar en temperaturas descendentes, siguiendo el camino opuesto. En estos ensayos se observó un ciclo de histéresis para las muestras Ag(1,0)ZIF-8/Cu y Ag(1,5)ZIF-8/MR. En este último, el comportamiento de las curvas no es habitual dado que éstas se cruzan, en tanto que en el micro-reactor (1,0)ZIF-8/MR el ciclo es un fenómeno reversible ya que el comportamiento se repitió al efectuar el mismo ensayo sobre dicha muestra. Este fenómeno se ha reportado en bibliografía para la oxidación de CO empleando catalizadores metálicos y puede ser atribuido a efectos cinéticos, explicado por diferencias en los cubrimientos de CO y O<sub>2</sub> durante el aumento y disminución de la temperatura [13] o bien a modificaciones estructurales de los sitios activos [14]. En nuestro caso, dada la reversibilidad del ciclo observado en evaluaciones sucesivas, se descartan cambios estructurales de la fase activa. Por otra parte, para la muestra más activa (Ag(1,0)ZIF-8/MR), se calcularon las constantes cinéticas de pseudo primer orden (k) usando valores de conversión menores al 15% y se representó el gráfico de Arrhenius (Figura 9). Para realizar esta gráfico se ensayó un catalizador desde una temperatura de 150 °C hasta 200 °C evaluando conversiones cada 5 °C. Con el ajuste de los valores (ver tabla de Anexo II) se obtuvo la Energía de activación (E<sub>a</sub>), que fue de 16,3 Kcal/mol. Este valor es similar al reportado para nanocatalizadores de plata soportados en SiO<sub>2</sub> en esta reacción (13 Kcal/mol) [15], pero también al de especies de Cu<sub>2</sub>O (14 Kcal/mol) [16]. En principio el centro activo podría ser cualquiera de estas especies o ambas, dado que se determinó en la película la presencia de especies dispersas tanto de cobre como de plata. Esto se aborda nuevamente en el Capítulo 5.

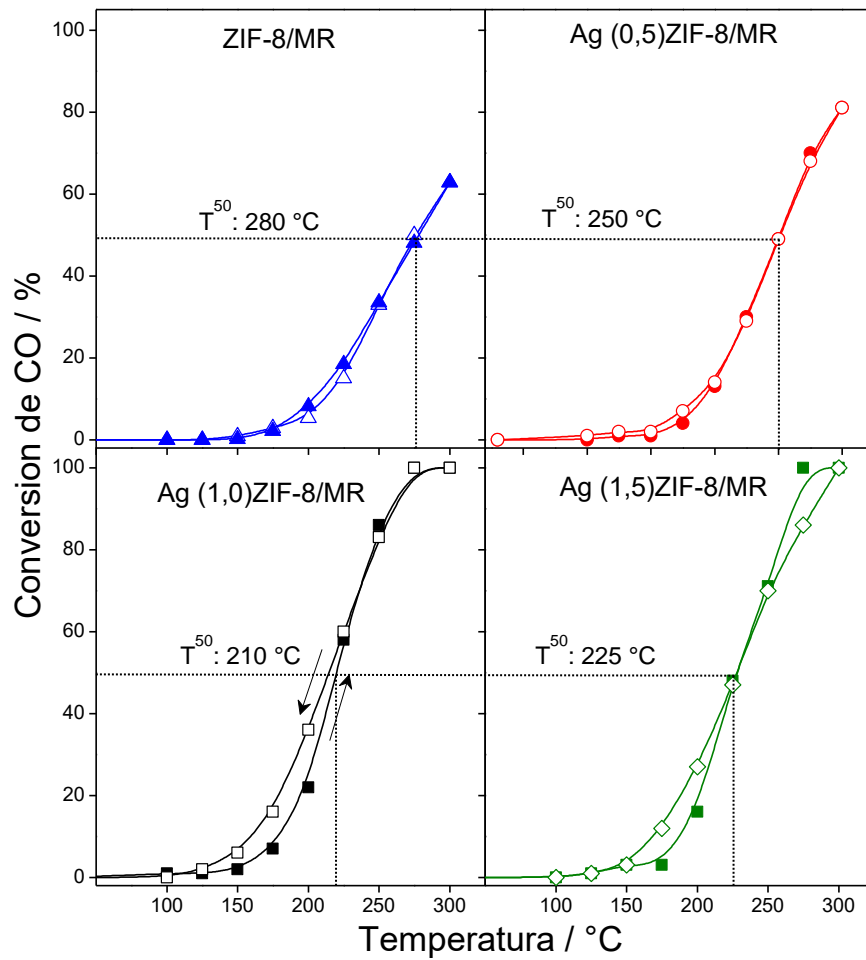


Figura 8. Desempeño catalítico de micro-reactores basados en películas de ZIF-8 conteniendo distintas cantidades de plata, para la oxidación de CO en fase gas. Curvas de ensayos a temperaturas crecientes (símbolos llenos) y de ensayos a temperaturas descendentes (símbolos vacíos).

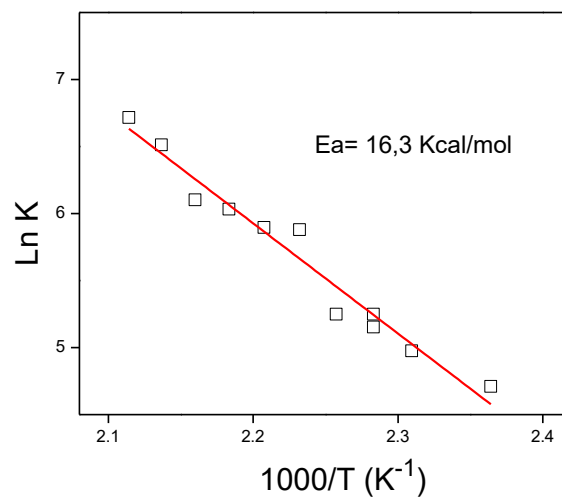
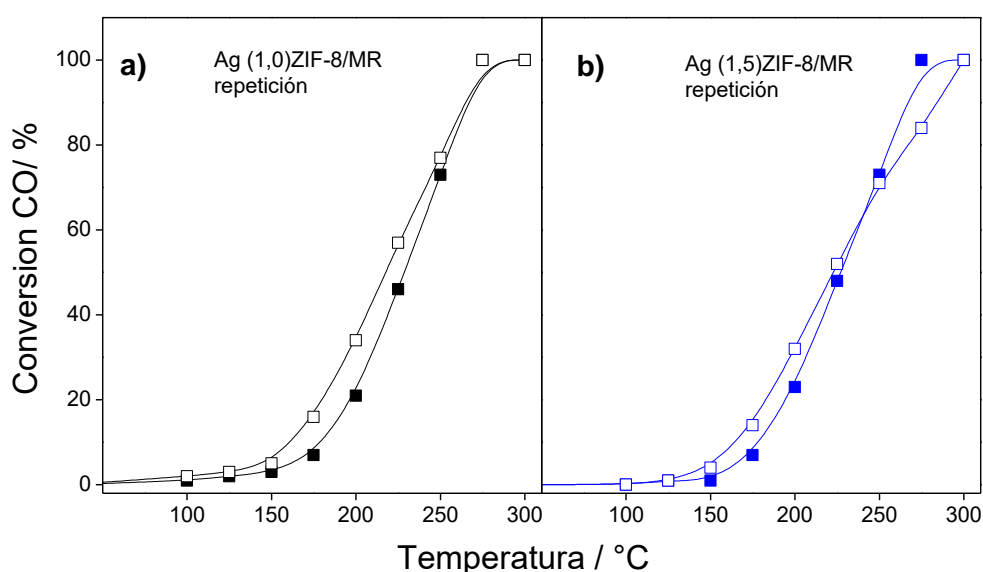


Figura 9. Gráfica de Arrhenius para Ag(1,0)ZIF-8/MR y estimación de la energía de activación.



Es importante mencionar que para cada micro-reactor, los experimentos catalíticos se realizaron por duplicado y los resultados fueron repetitivos. En la Figura 10a se presenta como ejemplo, la repetición de un ensayo catalítico de ida-vuelta para la muestras Ag(1,0)ZIF-8/MR y puede observarse una gran similitud de las curvas comparado con el ensayo anterior. Además, en la Figura 10b se presenta un ensayo de otra muestra preparada con 1,5 mg de Ag, Ag(1,5)ZIF-8/MR, y puede observarse también un comportamiento repetitivo, con el efecto del cruce de las curvas catalíticas.



**Figura 10: Duplicados de ensayos catalíticos: a) Repetición del ensayo ida-vuelta de la muestra Ag(1,0)ZIF-8/MR; b) Ensayo de otra muestra preparada Ag(1,5)ZIF-8/MR.**

Los resultados de los ensayos catalíticos demuestran que es posible aplicar películas de ZIF-8/cobre actuando como medio adecuado de dispersión de especies activas en un micro-reactor. Las películas presentaron buena actividad y estabilidad en condiciones de reacción. No obstante, como se discutió anteriormente, empleando estos sustratos de cobre se generan especies dispersas de cobre en la película que pueden interferir en el estudio del comportamiento de otras especies activas incluidas en el MOF (Ag en nuestro caso).

Para efectuar un primer análisis de la estabilidad de la fase del MOF en las muestras que fueron sometidas a reacción, tras los ensayos catalíticos se desmontaron las unidades y se caracterizaron mediante XRD y DRIFTS. En la Figura 11 se muestran los espectros DRIFT de las muestras que fueron cicladas en rampas de evaluación catalítica ascendente y descendente, y se comparan con el patrón de la película recién sintetizada (ZIF-8-10 h). En concordancia con el comportamiento catalítico, los espectros reflejan una integridad fisicoquímica de la estructura de enlace de las películas luego de permanecer en reacción, ya que se observan todos los modos vibracionales característicos del MOF. La estructura del imidazolato permanece inalterada en vista de la ausencia de la banda intensa típica del imidazol en la región comprendida entre  $2250\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$  y su señal asociada a  $1850\text{ cm}^{-1}$  [17]. Adicionalmente, se observan el modo *bending* del C-H del imidazolato a  $1147\text{ cm}^{-1}$ , el C=N *stretching* a  $1585\text{ cm}^{-1}$  y la serie de bandas en la región  $1350\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  asociadas a las vibraciones del anillo aromático [18].

Por otra parte, los difractogramas de estas mismas muestras evaluadas (Figura 12) confirman la conservación de la estructura cristalina del MOF. Además, la ausencia de señales de especies de plata en las muestras Ag(0,5)ZIF-8/MR y Ag(1,0)ZIF-8/MR, indica que dichas fases se encuentran altamente dispersas. No obstante, en el micro-reactor que contiene mayor cantidad de plata (Ag(1,5)ZIF-8/MR) se observó una débil señal a  $38,1^\circ$  (Figura 12) en correspondencia con  $\text{Ag}^0$  (JCPDS 4-783), señalando una cierta aglomeración de las partículas de Ag. Es importante remarcar que luego del ensayo catalítico no se observaron señales XRD de óxidos de Cu y Zn que podrían haberse formado bajo la atmósfera de reacción.

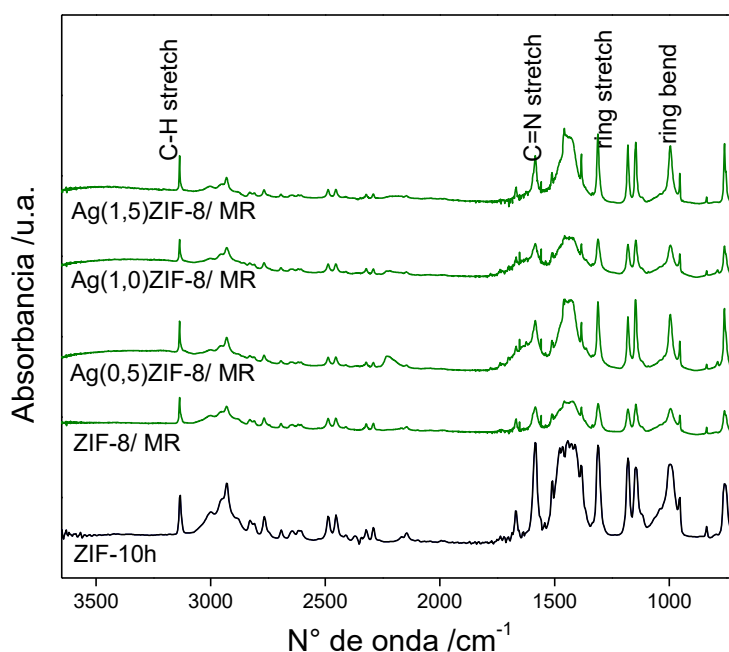


Figura 11. Espectros DRIFT de micro-reactores evaluados en reacción.

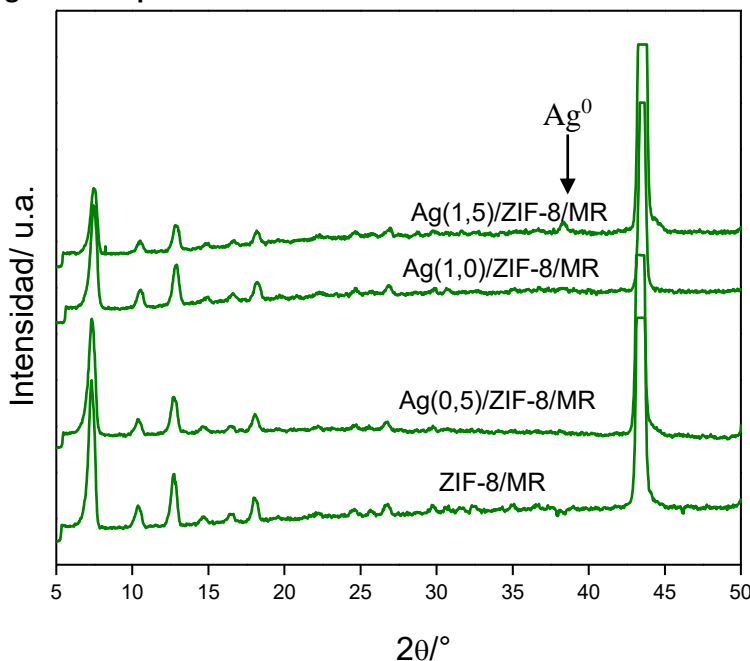


Figura 12. Patrones XRD de micro-reactores luego de los ensayos catalíticos

En la Figura 13 se muestra un mapeo elemental por rayos X en un sector de la película evaluada Ag(1,0)ZIF-8/MR. Puede observarse una distribución uniforme de Zn como consecuencia del cubrimiento homogéneo de cristales de MOF sobre el sustrato (Figura 13b). También se observó la presencia de una cierta cantidad de Cu en los cristales, aunque su mayor concentración se observó en los huecos intercristalinos los que se fueron magnificando debido a la larga duración de la adquisición del mapeo (se fueron pronunciado las grietas intercristalinas a medida que avanzó el tiempo de adquisición). Por otro lado, las especies de plata se distribuyeron bastante uniformes en las películas del MOF (Figura 13 d), aunque se observaron algunos depósitos en sectores intercristalinos, que se adjudican a acumulaciones del precursor generadas por capilaridad durante la impregnación a humedad quasi-incipiente (Figura 13d). También se pueden observar por SEM algunas de estas acumulaciones en forma de

laminillas (Figura AI-7). La distribución elemental, imágenes SEM, XRD y DRIFT y confirman una alta dispersión de especies de plata y cobre, como así también el mantenimiento de la estructura base del MOF, luego de ser sometido a condiciones de reacción hasta 300 °C.

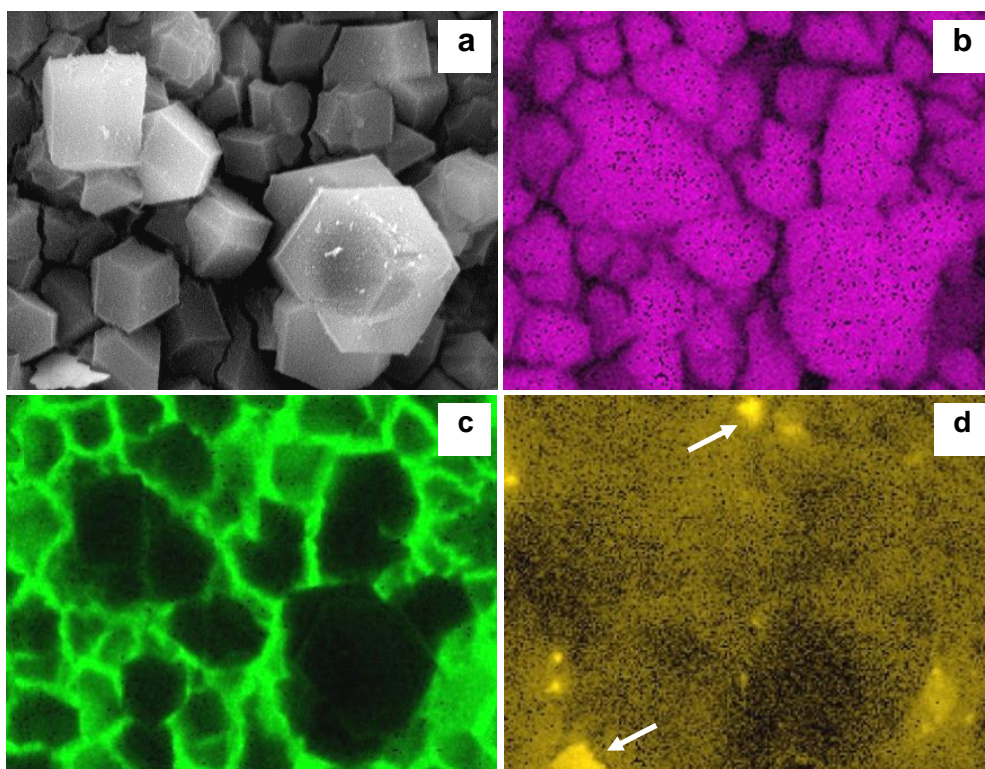


Figura 13. Mapeo de rayos X de la muestra Ag(1,0)ZIF-8/MR luego de reacción: a) SEM del sector de análisis; b) Mapeo de Zn; c) Mapeo de Cu, d) Mapeo de Ag.

#### 4. Conclusiones Parciales

Se lograron obtener micro-canales uniformes en láminas delgadas de cobre empleando un procedimiento sencillo de micro-plegado. Dichos micro-canales mostraron uniformidad en sus dimensiones características, con diámetros hidráulicos de aproximadamente  $201 \pm 16 \mu\text{m}$ . Posteriormente, sobre estos sustratos fue posible obtener mediante un proceso de crecimiento directo in-situ, películas homogéneas del Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) con unos pocos micrómetros de espesor y que cubrió totalmente el sustrato. La presencia de una superficie nanoestructurada en el sustrato, fue causada por el proceso de micro-plegado, y esto proporcionó una alta densidad de sitios de nucleación para el MOF. Tal situación, propició un crecimiento

uniforme y estable de cristales en forma de película continua que cubrió completamente los micro-canales. Posteriormente, estas películas se impregnaron con soluciones de plata y luego se aplicaron con éxito en un micro-reactor para la reacción en fase gas de oxidación de CO. Las películas presentaron actividad y estabilidad en esta reacción altamente exotérmica, debido a especies de plata y cobre dispersas en las películas de ZIF-8. Se comprobó que la estructura del material metal-orgánico y las especies dispersas se mantuvieron básicamente sin grandes modificaciones durante la reacción.

Los MOFs en forma general tienen una elevada superficie específica y una gran variedad en cuanto al tamaño y forma de poros, que permitirían el anclaje de diversas especies activas en su estructura porosa. Además, la coexistencia de sitios hidrofóbicos (ligandos) e hidrofílicos (centro metálicos) en los poros de estos materiales, podrían generar diferentes interacciones con reactivos que se traduzcan en modificaciones de su desempeño catalítico respecto al obtenido empleando los soportes porosos inorgánicos tradicionales. Por lo tanto, los resultados alcanzados de alguna manera también abren una perspectiva promisorio en cuanto a la aplicación de películas de diversos tipos de MOFs como soportes de especies activas, aplicados en reacciones catalíticas heterogéneas en fase gaseosa utilizando micro-reactores.

## 5. Bibliografía

- [1] G. Sotelo, *Hidráulica de canales*, 1 st. UNAM, Mexico, 2002.
- [2] N. C. Pérez, E. E. Miró, and J. M. Zamaro, "Microreactors based on CuO-CeO<sub>2</sub>/zeolite films synthesized onto brass microgrids for the oxidation of CO," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 129, pp. 416–425, 2013.
- [3] F. Cacho-Bailo, B. Seoane, C. Téllez, and J. Coronas, "ZIF-8 continuous membrane on porous polysulfone for hydrogen separation," *J. Memb. Sci.*, vol. 464, pp. 119–126, 2014.
- [4] J. Cravillon, R. Nayuk, S. Springer, A. Feldhoff, K. Huber, and M. Wiebcke, "Controlling zeolitic imidazolate framework nano- and microcrystal formation: Insight into crystal growth by time-resolved in situ static light scattering," *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 8, pp. 2130–2141, 2011.
- [5] S. R. Venna, J. B. Jasinski, and M. Carreon, "Structural evolution of zeolitic imidazolate framework-8," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 51, pp. 1–6, 2010.
- [6] X. Zhang, Z. Qu, F. Yu, and Y. Wang, "Progress in carbon monoxide oxidation over nanosized Ag catalysts," *Chinese J. Catal.*, vol. 34, no. 7, pp. 1277–1290, 2013.
- [7] R. J. T. Houk *et al.*, "Silver Cluster Formation , Dynamics , and Chemistry in Metal - Organic Frameworks," *Nano Lett.*, vol. 9, no. 10, pp. 3413–3418, 2009.
- [8] L. C. Courrol, F. R. de Oliveira Silva, and L. Gomes, "A simple method to synthesize silver nanoparticles by photo-reduction," *Colloids Surface A*, vol. 305, no. 1–3, pp. 54–57, 2007.
- [9] Y. Zhou, S. H. Yu, C. Y. Wang, X. G. Li, Y. R. Zhu, and Z. Y. Chen, "A novel ultraviolet irradiation photoreduction technique for the preparation of single-crystal Ag nanorods and Ag dendrites," *Adv. Mater.*, vol. 11, no. 10, pp. 850–852, 1999.
- [10] H. Jiang *et al.*, "Au @ ZIF-8: CO Oxidation over Gold Nanoparticles Deposited to Metal - Organic Framework," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 2, pp. 11302–11303, 2009.
- [11] X. Qian *et al.*, "Loading MIL-53(Al) with Ag nanoparticles: Synthesis, structural stability and catalytic properties," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 26, pp. 14496–14502, 2014.
- [12] T. A. N. Haiyan, Z. Yin, Y. A. N. Yunfan, H. U. Weibing, and S. H. I. Xinyu, "Preparation of Cerium Doped Cu / MIL-53 ( Al ) Catalyst and Its Catalytic Activity in CO Oxidation Reaction," *J. Wuhan Univ. Technol. Sci. Ed.*, vol. 32, no. 1, pp. 23–28, 2017.
- [13] S. Salomons *et al.*, "On the use of mechanistic CO oxidation models with a platinum monolith catalyst," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 70, no. 1–4, pp. 305–313, 2007.
- [14] J. M. Zamaro *et al.*, "HKUST-1 MOF: A matrix to synthesize CuO and CuO-CeO<sub>2</sub>

- nanoparticle catalysts for CO oxidation,” *Chem. Eng. J.*, vol. 195–196, pp. 180–187, 2012.
- [15] Y. Sohn, “SiO<sub>2</sub> nanospheres modified by Ag nanoparticles: Surface charging and CO oxidation activity,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 379, pp. 59–67, 2013.
- [16] G. Jernigan and G. Somorjai, “Carbon Monoxide Oxidation over Three Different Oxidation States of Copper: Metallic Copper, Copper (I) Oxide, and Copper (II) Oxide- A Surface Science and Kinetic Study,” *J. Catal.*, vol. 147, pp. 567–577, 1994.
- [17] J. F. Fernandez-Bertran *et al.*, “Characterization of mechanochemically synthesized imidazoles of Ag<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, and Hg<sup>2+</sup>: Solid state reactivity of nd10 cations,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 67, no. 8, pp. 1612–1617, 2006.
- [18] J. Yao, R. Chen, K. Wang, and H. Wang, “Direct synthesis of zeolitic imidazolate framework-8/chitosan composites in chitosan hydrogels,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 165, pp. 200–204, 2013.

## CAPITULO 5

### Estudio superficial y estructural de películas de Ag/ZIF-8/Cobre empleadas en reacción

*Como se discutió en el Capítulo anterior, las cualidades básicas del sistema Ag/ZIF-8/Cu se mantuvieron sin grandes modificaciones luego de reacción. No obstante, en este Capítulo se efectúa un estudio detallado de las modificaciones, superficiales y estructurales de dichas películas de ZIF-8 luego de los tratamientos de activación y empleo catalítico por tiempo prolongado. Además, se analizan las especies activas. Estos estudios comprenden caracterizaciones mediante DRIFTS, XRD, SEM y XPS y ensayos catalíticos de estabilidad en el tiempo.*

---



## 1. Estructura cristalina

Para determinar si la incorporación de plata causó alguna modificación de la estructura cristalina del MOF, se analizaron por XRD las películas recién sintetizadas (ZIF-8/Cu), comparándolas con los difractogramas de las mismas muestras luego de la impregnación con solución de Ag, (Ag(x)/ZIF-8/Cu), como así también luego del tratamiento de estas mediante UV, (Ag(x)UV/ZIF-8/Cu). En las película frescas (ZIF-8/Cu) se observan las señales típicas del MOF, como ya se discutió en el Capítulo 3, cuyos picos más intensos se encuentran a  $2\theta$ :  $7,35^\circ$  (110),  $10,4^\circ$  (200) y  $12,75^\circ$  (211), además de observarse la señal del sustrato a  $2\theta$ :  $43,3^\circ$  (Figura 1b, c, d curvas en color negro). Este difractograma coincide con el obtenido de los cristales recuperados del seno de la solución de síntesis (Figura 1a). En tanto, las muestras impregnadas con distintas cantidades de plata, Ag(x)/ZIF-8/Cu, conservaron una elevada cristalinidad de la película, dado lo agudo e intenso de las señales más importantes del MOF ubicadas a bajos ángulos (no mostradas). Además, y a diferencia de lo reportado para este MOF sometido a procesos de degradación térmica, las señales XRD de mayor ángulo no disminuyeron en intensidad relativa respecto a las de bajo ángulo, indicando que no existe un desorden estructural local de corto rango. Esto significa que el arreglo cristalino no posee irregularidades a lo largo del cristal [1].

Sin embargo, en las muestras tratadas con UV, Ag(x)UV/ZIF-8/Cu (curvas superpuestas en color rojo en las Figura 1 b-d), se observó una ligera disminución de las intensidades de las señales principales, respecto a las respectivas señales en las muestras frescas ZIF-8/Cu (Figuras b, c y d en color negro). En la izquierda de la Figura se amplía la región de la señal del plano (110) para observar en mayor detalle las diferencias. Se calculó el área integrada de las señales principales ( $2\theta = 7,35^\circ$  y  $12,75^\circ$ ) y se computó la cristalinidad, considerando un 100 % de cristalinidad para la película ZIF-8/Cu sin tratamiento. Se pudo corroborar una leve pérdida de cristalinidad en las muestras activadas (tratadas por UV), siendo los valores de 78,4 %, 76,4% y 72,2% para las muestras Ag(0,5)UV/ZIF-8/Cu, Ag(1,0)UV/ZIF-8/Cu y Ag(1,5)UV/ZIF-8/Cu, respectivamente. Esto señala que a pesar de mantenerse la estructura básica del MOF, se origina una ligera pérdida de orden estructural, que en principio fue independiente de la cantidad de Ag introducida. No obstante, no se observó un ensanchamiento de las señales XRD (el FWHM fue similar entre las distintas muestras), indicando que la

red no sufrió un colapso general importante [1]. Por otra parte, debe remarcarse que además de las señales de difracción del MOF, y confirmando los estudios anteriores, no se observaron otras posibles señales presentes, como de ZnO [ $2\theta$ : $36,3^\circ$  ( $I=100$ ),  $2\theta$ : $31,8^\circ$  ( $I=57$ ) y  $2\theta$ : $34,4^\circ$  ( $I=44$ ); JCPDS 36-1451] que es un típico sub-producto de degradación de este MOF, como así tampoco indicios de fases detectables de CuO [ $2\theta$ : $35,6^\circ$  ( $I=100$ ),  $2\theta$ : $38,7^\circ$  ( $I=99$ ); JCPDS 48-1548] y Cu<sub>2</sub>O [ $2\theta$ : $36,4^\circ$  ( $I=100$ ),  $2\theta$ : $42,3^\circ$  ( $I=37$ ); JCPDS 5-667]. Tampoco se observaron señales de plata metálica [ $2\theta$ : $38,1^\circ$  ( $I=100$ ),  $2\theta$ :  $44,3^\circ$  ( $I=40$ ); JCPDS 4-783] ni de sus correspondientes óxidos Ag<sub>2</sub>O [ $2\theta$ :  $38,4^\circ$  ( $I=100$ ); JCPDS 72-2108] y AgO [ $2\theta$ : $32,3^\circ$  ( $I=100$ ); JCPDS 43-1038].

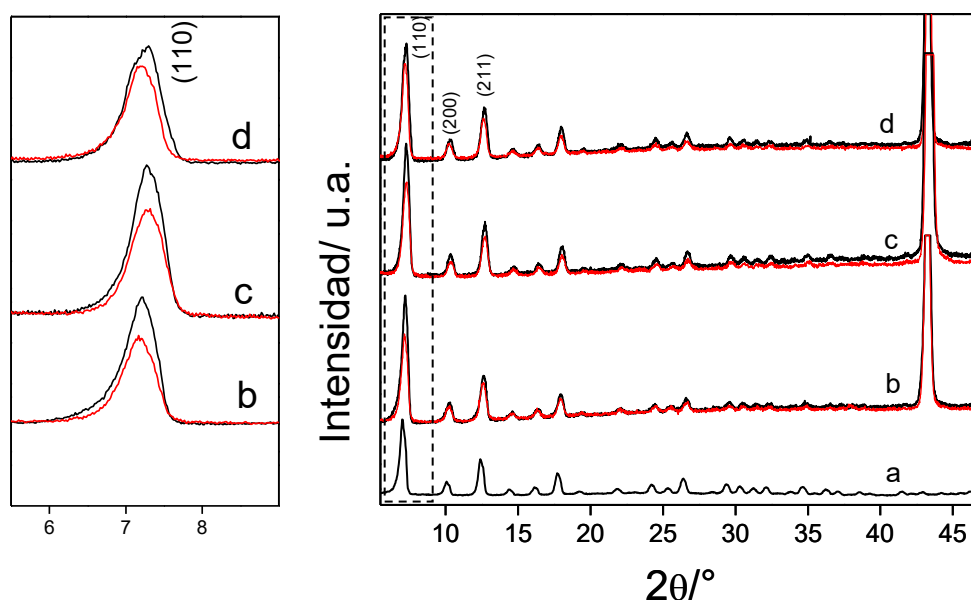


Figura 1. a) XRD de cristales de ZIF-8 recuperados de síntesis; b-d) XRD de películas de ZIF-8 previo a la impregnación y tratamiento UV (negro) y luego de dicho tratamiento (rojo).

## 2. Morfología superficial de los cristales

Dada la leve modificación determinada por XRD, se analizaron estas muestras por SEM. Puede observarse que la superficie de la película fresca, ZIF-8/Cu, (Figura 2a) presenta cristales con tamaños comprendidos entre 7 y 12  $\mu\text{m}$ , intercrecidos, con facetas definidas y con superficies suaves (Fig. 2c). Luego de efectuar la impregnación y el tratamiento con UV, se observó la superficie de los cristales recubierta por una capa densa de estructuras finas, con tamaños en el rango de los nanómetros (Figura 2d).

Estas nanoláminas no cubren homogéneamente toda la superficie de los cristales y en algunas zonas se conserva la superficie suave de los cristales del MOF (Figura 2b). Esta modificación de los cristales se condice con los resultados anteriores de XRD y señalan que el proceso de activación produce una cierta modificación de la estructura de los cristales.

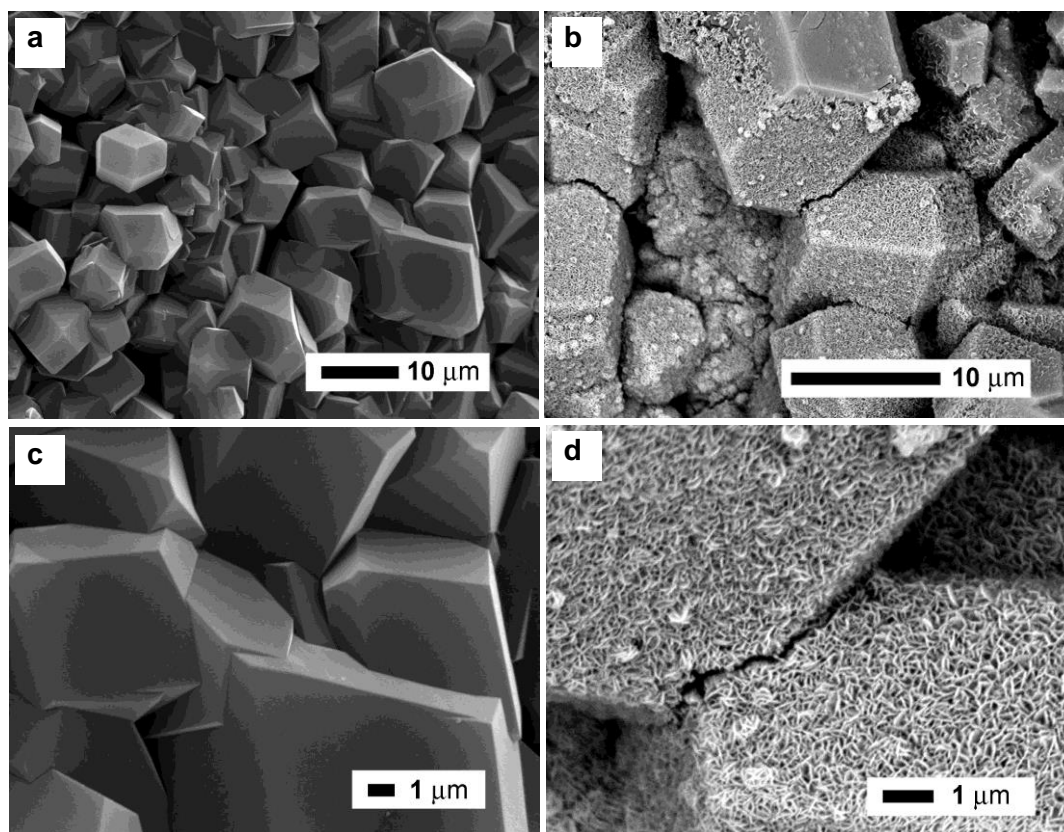


Figura 2. Superficie de cristales en recubrimientos de ZIF-8/Cobre: a) y c) ZIF-8/Cu sin tratar; b) y d) ZIF-8/Cu impregnado y tratado por UV, Ag(1,0)UV/ZIF-8/Cu.

### 3. Estructura molecular de las películas

Se efectuaron experiencias de espectroscopia FTIR en modo reflectancia difusa (DRIFTS) en las películas de MOF antes y después de los tratamientos de activación. Puede observarse que el espectro de la película fresca, ZIF-8/Cu, (Figura 3) exhibe todas las señales características del MOF, como ya se detalló en el Capítulo 3 [2]. Además, se debe mencionar que se ha sugerido por cálculos DFT la posible presencia de OH,  $\text{CO}_3^{2-}$  y NH terminales en los cristales de este MOF [3], pero en ninguno de los

espectros IR experimentales reportados en literatura, ni en los obtenidos en las películas de ZIF-8 sintetizadas en esta Tesis, se han observado claras señales de dichas especies. Por otra parte, en la muestra Ag(1,0)UV/ZIF-8/Cu (Figura 3) además de las señales del MOF, se observó una banda ancha entre 3600-3100  $\text{cm}^{-1}$  y otra centrada a 1624  $\text{cm}^{-1}$  bajo un halo comprendido entre 1700-1500  $\text{cm}^{-1}$ . Simultáneamente, se desarrolló una pequeña señal asimétrica en torno a 2225  $\text{cm}^{-1}$ . En primer lugar, para descartar que estas nuevas señales provengan de restos de etanol de la mezcla de síntesis remanente en los poros del MOF o bien que se deban a interacciones con las especies de plata, se analizó una película de ZIF-8 fresca sin impregnar con plata, pero tratada con UV. Puede observarse que dicho espectro (Figura 3) resultó similar al anterior, confirmando que los cambios espectrales observados son producto del tratamiento UV. Teniendo en cuenta los resultados anteriores de XRD y SEM que indicaron una leve degradación de la estructura de la película por el tratamiento UV, es lógico pensar que la misma estará asociada a cambios en la estructura de enlace molecular del MOF. La aparición de la banda ancha entre 3600-3100  $\text{cm}^{-1}$  y el halo en torno de 1624  $\text{cm}^{-1}$  es compatible con la presencia de oxhidrilos que serían generados por el tratamiento UV. La amplitud de la banda de alta frecuencia indica que estos OH no presentarían un entorno definido y podrían ubicarse en la superficie de los cristales. Estas características espectrales, además, son similares a las reportadas para este MOF sometido a procesos de degradación térmica [4], las que fueron asignadas a modos vibracionales de especies  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  [5]. Además, la aparición de modos a 904, 1041, 1251 y 2200  $\text{cm}^{-1}$  se ha asociado a estructuras de enlace originadas por desórdenes entre N y C del ligando, cuando este MOF sufre degradación térmica [1]. No obstante, en nuestro caso solo observamos la aparición de una banda alrededor de 2200  $\text{cm}^{-1}$  y un hombro muy pequeño a 1253  $\text{cm}^{-1}$ . Por otro lado, la ruptura de los enlaces Zn-N, C=N y C-H aromáticos/alifáticos de la estructura del MOF se correspondería con una disminución de la intensidad/ensanchamiento de las señales a 421  $\text{cm}^{-1}$ , 1580  $\text{cm}^{-1}$ , y 3135  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. En los espectros obtenidos luego del tratamiento UV (Figura 3), puede observarse efectivamente una disminución de intensidad relativa de estas dos últimas señales.

En este punto es importante resaltar que cuando los cristales de ZIF-8 fueron sometidos al tratamiento con UV, se observó un claro cambio en su coloración, de

blanco a un amarillento bastante intenso (Figura 4). Esto no fue observado en las películas, probablemente por su delgado espesor y también debido al sustrato de cobre que presenta una coloración dorada oscura.

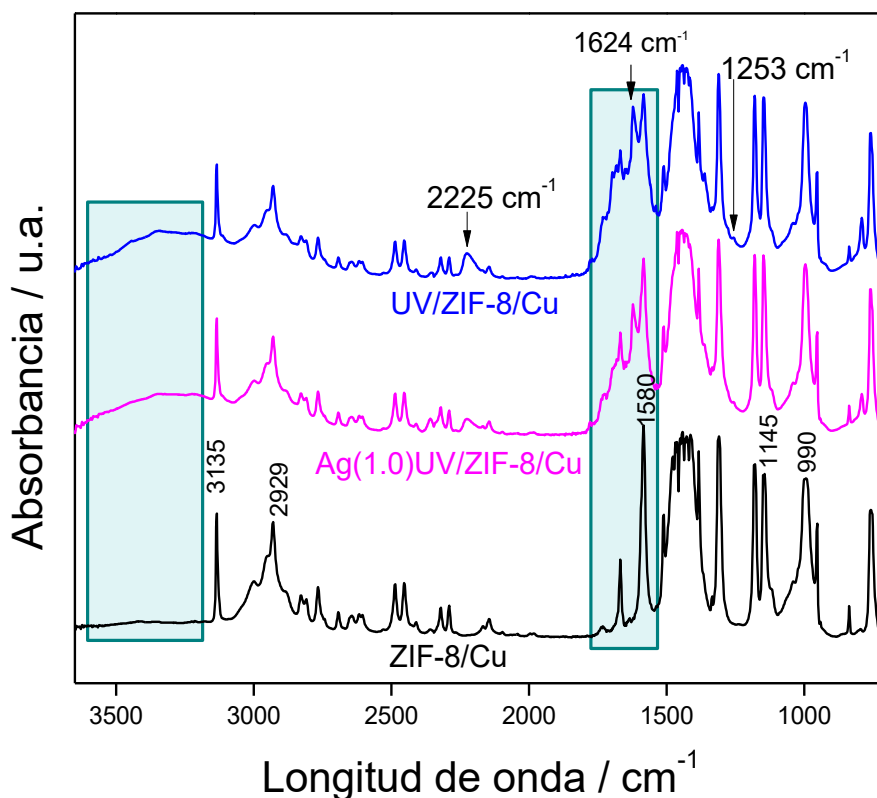


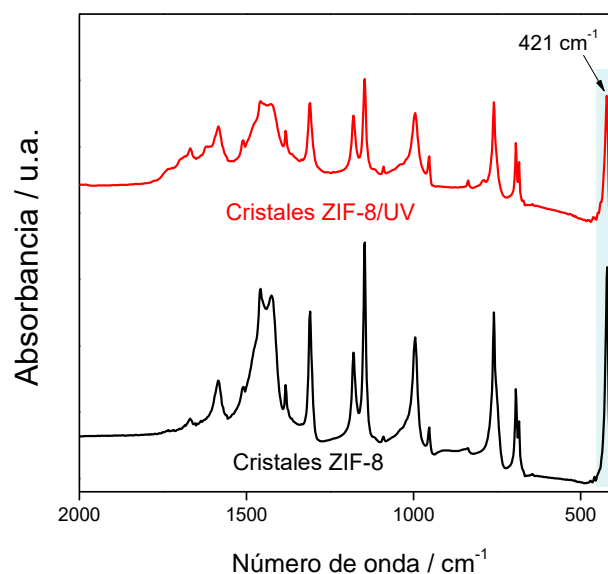
Figura 3. Espectros DRIFT de películas de ZIF-8: Recién sintetizada (ZIF-8/Cu); Impregnada con Ag y tratada con UV (Ag(1,0)UV/ZIF-8/Cu); Tratada con UV (UV/ZIF-8/Cu).



Figura 4. Imágenes de los cristales de ZIF-8 recuperados de la síntesis (izquierda) y luego de un tratamiento en UV por 30 min (derecha).

Por otra parte, se efectuó un análisis de la señal a  $421\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al enlace Zn-N, para lo cual se efectuaron experiencias de IR en modo transmisión con cristales de ZIF-8 recuperados del medio de síntesis, tratados y sin tratar con UV. Esto fue necesario dado que en el análisis de las películas en modo DRIFTS sólo se pueden detectar señales hasta los  $600\text{ cm}^{-1}$  debido a una limitación del detector MCT. Para analizar semicuantitativamente la variación en la intensidad de la señal a  $421\text{ cm}^{-1}$  se tomó como referencia interna la intensidad de la señal de  $952,8\text{ cm}^{-1}$ , ya que esta última no modificó su intensidad entre las muestras analizadas. Los espectros indicaron una disminución efectiva de la intensidad de la señal a  $421\text{ cm}^{-1}$  (Figura 5), lo cual confirma la ruptura de algunos enlaces Zn-N de la estructura del MOF. Estos grupos terminales de Zn y de N desconectados de la estructura del MOF podrían hidroxilarse con  $\text{H}_2\text{O}$  del medioambiente a causa del tratamiento UV, explicando la aparición de las señales de OH observadas en los espectros. Refuerza esta hipótesis el reciente reporte de un proceso de hidroxilación de otro MOF (UiO-66) a causa de tratamientos con UV [6].

En resumen, se puede decir que los cambios espectrales observados por IR corroboran que el tratamiento UV ocasiona una leve degradación de la estructura del MOF, generando una desconexión parcial y desorden de enlaces, que se condice con las modificaciones estructurales determinadas por XRD y SEM, antes discutidas.



**Figura 5. Espectro IR de transmisión en región de bajos N° de onda.**

#### **4. Composición superficial de las películas**

A raíz de los cambios observados en la estructura del MOF, se decidió efectuar un análisis riguroso de caracterización superficial, tanto de las películas como de cristales de ZIF-8, mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). En primer lugar se debe decir que la interpretación precisa de los espectros de XPS depende fuertemente de la apropiada asignación de un elemento de referencia para obtener los valores de las energías de enlace del resto de los elementos. En general, para referenciar espectros de XPS se utiliza la señal del C1s proveniente de carbono de contaminación ambiental, que está presente en mayor o menor medida en casi todo tipo de muestras. Un exhaustivo análisis de los datos de XPS reportados en literatura hasta la fecha para ZIF-8 son dispares, tanto en el valor de la EE de referencia, como lógicamente, en el valor de las energías de los elementos del MOF. En la Tabla 1 se incluye un resumen de la principal bibliografía de datos de XPS para ZIF-8. Dado que éste es un material relativamente nuevo, que no abundan datos de XPS en la literatura y que en lo reportado se percibe en general una falta de rigurosidad en el análisis, se procedió a efectuar un estudio detallado de este punto.

**Tabla 1. Publicaciones sobre caracterización superficial de ZIF-8 mediante XPS (Base de datos Scopus).**

	Ref.	EE C1s	EE N1s	EE Zn2p <sub>3/2</sub>	EC ZnLMM	EE O1s	Cita	Año
Cristales	C 1s 284,5		399,1				[7]	2012
Cristales	-	-	-	1021,4	987,5	-	[8]	2013
Cristales	-	285,4 C=N	399,4	-		-	[1]	2014
Cristales	C 1s 284,6		398,7	1021,3		531,8	[9]	2014
Película	Au4f <sub>7/2</sub> 83,3	286,7 C=N 284,6 cont. 289 CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	400,5	1023,7	986,6	531,8 CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 534 OH/H <sub>2</sub> O 529,6 ZnO	[10]	2014
Cristales	C 1s 284,8	-	399,0 (C-N)	1022,0	-	-	[11]	2016
Cristales	C 1s 284,8	284,8 (C sp <sup>2</sup> )	399,1	1021,8	-	532,3 O <sup>2-</sup> de ZnO	[12]	2016
ZIF-8/SiO <sub>2</sub>	C 1s 284,8	284,8	399,2	1021,7	-		[13]	2016
Cristales	-	-	400,5	1021,7	-	O1s por exposición al ambiente	[14]	2016
Cristales	-	285,6	399,4		Zn-N; Zn-OH 987,0	-	[15]	2016

En el MOF se encuentra la dificultad de una correcta asignación de la señal del C1s debido a que existe un solapamiento entre la señal del C del ligando (imidazolato) con la del C de contaminación. A este último, normalmente se le asigna una EE entre 284,8 a 285,0 eV. Para precisar las asignaciones, se consideró un patrón de referencia tal que sus señales XPS no interfieran con las señales del MOF ni con las de Cu2p y Ag3d presentes en algunas películas. Para ello, se eligió óxido de silicio (SiO<sub>2</sub> Aerosil 200), el cual presenta un pico esbelto de Si2p a una EE de 104 eV [16], y es un fino polvo no conductor, de partículas nanométricas, que puede servir como referencia interna. Con este fin se preparó una mezcla mecánica de ZIF-8 en polvo y SiO<sub>2</sub> y se analizó por XPS. Otro factor que se tuvo en cuenta para analizar las muestras, fue operar el instrumento de XPS utilizando el modo *flow gun* (inundación de electrones),



que minimiza el corrimiento de las EE de los elementos debido a cargas eléctricas generadas en muestras no conductoras. Finalmente, también se tuvo en cuenta la relación atómica teórica C/N = 2 del MOF, como otra indicación de la correcta asignación del C del ZIF-8 que permita separar la contribución del C de contaminación. A continuación, se presentan los resultados obtenidos, primero haciendo un análisis detallado de los cristales y luego de las películas de ZIF-8.

#### 4.1. Análisis por XPS de cristales de ZIF-8

**Cristales recién sintetizados:** El espectro de los cristales recuperados del medio de síntesis presentó una señal simétrica en la región del C1s que puede ser ajustada correctamente con dos componentes (Tabla 2, Figura 6a). El pico más pequeño se atribuye al carbono de contaminación, el cual fue ajustado en 284,8 eV con un ancho (FMHW) de 2,3 eV. La señal de C1s más intensa se asigna a los dos carbonos equivalentes enlazados a N y C del ligando metil-imidazolato (MIm), que se ubica en una EE de 285,5 eV de acuerdo al valor reportado para C1s de Imidazolatos [17]. Por otra parte, la posible presencia de  $\text{CO}_3^{2-}$  en la superficie, proveniente de la adsorción de  $\text{CO}_2$  atmosférico, debería generar una señal de C1s a una EE de alrededor 289 eV [18, 19]. No obstante, no pudo ser ajustada una señal a tal EE, debajo de la señal simétrica obtenida. Por otro lado, en la mezcla mecánica ZIF-8/ $\text{SiO}_2$  se observó la señal de Si2p a 104,3 eV en coincidencia con el valor reportado para dicho elemento en esta sílice, sumado a una señal de O1s a 533,6 eV y presentó una relación O/Si= 1,97. En esta mezcla mecánica la magnitud de la señal del oxígeno se debe casi exclusivamente a la sílice, que enmascara a la del O presente en la superficie del MOF (como se discutió en el Capítulo 3). Estas asignaciones de los elementos de la sílice reafirman un correcto ajuste de las señales C1s, que son similares entre la muestra de ZIF-8 sin el agregado de sílice y en la mezcla ZIF-8/ $\text{SiO}_2$ . De esta forma, podemos tener una certeza mucho más firme de las energías de enlace de las señales de XPS. Esto también se cotejó posteriormente con la coherencia de las posiciones de las señales de los demás elementos en muestras de las películas, como por ejemplo Cu y Ag. A continuación, se discuten los espectros XPS de los otros elementos presentes en los cristales de ZIF-8.

Si bien este MOF no presenta oxígeno en su composición, en varios trabajos reportados se indica la presencia de este elemento, determinado por XPS [10]. La región O1s de los cristales muestra una clara señal alrededor de los 532 eV (Figura 6b) que podría ser asignada tanto a oxígenos de especies  $\text{CO}_3^{2-}$  como de OH superficiales [10, 18]. No obstante, en base a lo discutido previamente en los estudios de DRIFTS y del análisis XPS del C1s, la hipótesis más sólida es que este oxígeno sea de OH. Adicionalmente, se presentaron señales de  $\text{Zn}2p_{3/2}$  y  $\text{Zn}2p_{1/2}$  a 1022 y 1045 eV, respectivamente (Tabla 2, Figura 7). Para poder distinguir claramente el estado de oxidación del Zn, se debe recurrir a la zona Auger LMM (Tabla 2, Figura 7), siendo el valor de energía cinética (EC) obtenido compatible tanto con especies  $\text{Zn}^{2+}$  propias de la estructura del MOF como de especies  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  [15]. Se descarta la presencia superficial de ZnO, tanto por la posición de la señal Auger que debería presentar éste (988,6 eV), como por la ausencia de oxígenos asociado a óxidos en esta muestra (O 1s a 529,9 eV) [20].

En tanto, en la zona del N1s se observó una señal simétrica en 399,1 eV (Tabla 2), que se corresponde con un N unido al catión metálico y está en concordancia con lo reportado para este tipo de imidazolatos [17]. Adicionalmente, se cuantificaron las áreas de los picos (considerando en esta y en todas las demás cuantificaciones por XPS, los factores de respuesta de cada elemento) y se calcularon las relaciones atómicas C/N y Zn/N (Tabla 3). Para la primera, se consideró sólo la señal de C1s del imidazolato y se obtuvo un valor cercano a la relación atómica teórica del ZIF-8 ( $\text{C/N}=2$ ), mientras que la relación Zn/N fue ligeramente mayor a la teórica ( $\text{Zn/N}= 0,25$ ) confirmando un enriquecimiento superficial en Zn, lo cual se condice con otras observaciones [10].

**Cristales tratados por UV:** A continuación, y en línea con los estudios discutidos previamente en este capítulo, se analizaron por XPS los cristales de ZIF-8 sometidos a radiación UV. El espectro XPS mostró señales equivalentes a las obtenidas en el polvo sin tratamiento, tanto en la región fotoelectrónica como en la región Auger (Tabla 2). No obstante, como se visualiza en la Figura 6a, en la región del C1s apareció una tercera señal como un pequeño hombro a una mayor EE (287,5 eV). Ésta, sería de un carbono producto de la desconexión del ligando del MOF y su EE coincide con valores reportados para este MOF sometido a procesos de degradación térmica, aunque no se podría establecer con certeza la naturaleza específica de dicho carbono [1]. Además, se

observó un enriquecimiento en oxígeno (Tabla 3, Figura 6b) que es compatible con nuestra hipótesis de generación de OH superficiales con el tratamiento UV. Esto último, concuerda con el análisis efectuado realizado mediante DRIFTS, discutido previamente en este capítulo. En resumen, podemos decir que la exposición del MOF a UV genera una degradación parcial de su estructura con una desconexión parcial del ligando y su hidroxilación.

#### 4.2. Análisis por XPS de películas de ZIF-8

**Películas recién sintetizadas:** En las películas se observó el doblete 2p de cobre (Figura 7c) , que como se ha mencionado anteriormente, lo atribuimos a especies de  $\text{Cu}^+$  en superficie provenientes de la disolución parcial del sustrato durante las síntesis [21]. Además, en este caso la señal O1s (Figura 6b) solo puede resolverse ajustando dos señales, una alrededor de los 532 eV, coincidente con la encontrada habitualmente en el ZIF-8, y otra a menor EE la cual concuerda con la presencia de oxígenos de óxidos [20]. Por lo tanto, se deduce la presencia de óxidos de este metal (Cu), el cual además está en muy bajas proporciones (Tabla 3). Es así, que la única diferencia en la composición superficial entre los cristales de ZIF-8 en polvo y las películas de ZIF-8 soportadas en láminas de Cu se debe a la presencia de una mínima cantidad de  $\text{Cu}_2\text{O}$  en la superficie de las películas.

**Películas tratadas con UV:** En cuanto a las películas tratadas con UV, (UV/ZIF-8/Cu), de la misma manera que ocurrió con los cristales sometidos a este tratamiento, se observó un enriquecimiento superficial en oxígeno (señal a 532 eV), un enriquecimiento en Zn (Tabla 3) y la aparición de un hombro en la región de C1s (Figura 6a). Además, al igual que en la película ZIF-8/Cu fresca, existe una contribución de oxígeno de óxidos (Figura 6b). El hecho de que en las muestras tratadas con UV (cristales y películas) exista un incremento en la intensidad de la señal del O1s (532 eV) y en la de Zn 2p, sumado a que este último presenta menores energías cinéticas (Figura 7c) respecto a la que se asigna a ZnO [20], indica que estos dos elementos (Zn y O) podrían asociarse a especies Zn-OH terminales en el MOF. Esto también se condice con los resultados de IR (aparición de bandas de OH luego del tratamiento con UV). Por último, se determinó que la cantidad de especies de óxidos de cobre (considerando la

concentración de Cu y O de EE= 530,5 eV) no varió luego de irradiar la muestra con UV, con lo cual dicho tratamiento no afecta la cantidad de Cu<sub>2</sub>O superficial.

**Películas Ag/ZIF-8/Cu:** Por último, se caracterizaron las películas impregnadas con Ag y tratadas con UV. En la muestra Ag(1,0)UV/ZIF-8/Cu además de las señales correspondientes a ZIF-8 y al Cu disperso en la película, se observó una pequeña señal en la región de Ag3d (Tabla 2, Figura 6d). Mediante el cálculo de las relaciones de áreas se comprobó que esta muestra presenta un notable enriquecimiento superficial en cobre (Tabla 3, Figura 6c), como así también un incremento en la contribución de la señal de O1s a 530,4 eV, en comparación con las muestras ZIF-8/Cu y UV/ZIF-8/Cu (Tabla 3). Asimismo, la señal ZnLMM se corrió 0,9 eV hacia mayores valores de EC (Tabla 2) estimándose un parámetro Auger cercano al asignado a ZnO (2009,9) [20]. En cuanto a las especies de plata, también es necesario acudir a la zona Auger para determinar su estado de oxidación. Se obtuvo un parámetro Auger (transición AgMNN) de 726,1 que indica la presencia de especies Ag<sup>0</sup> [22].

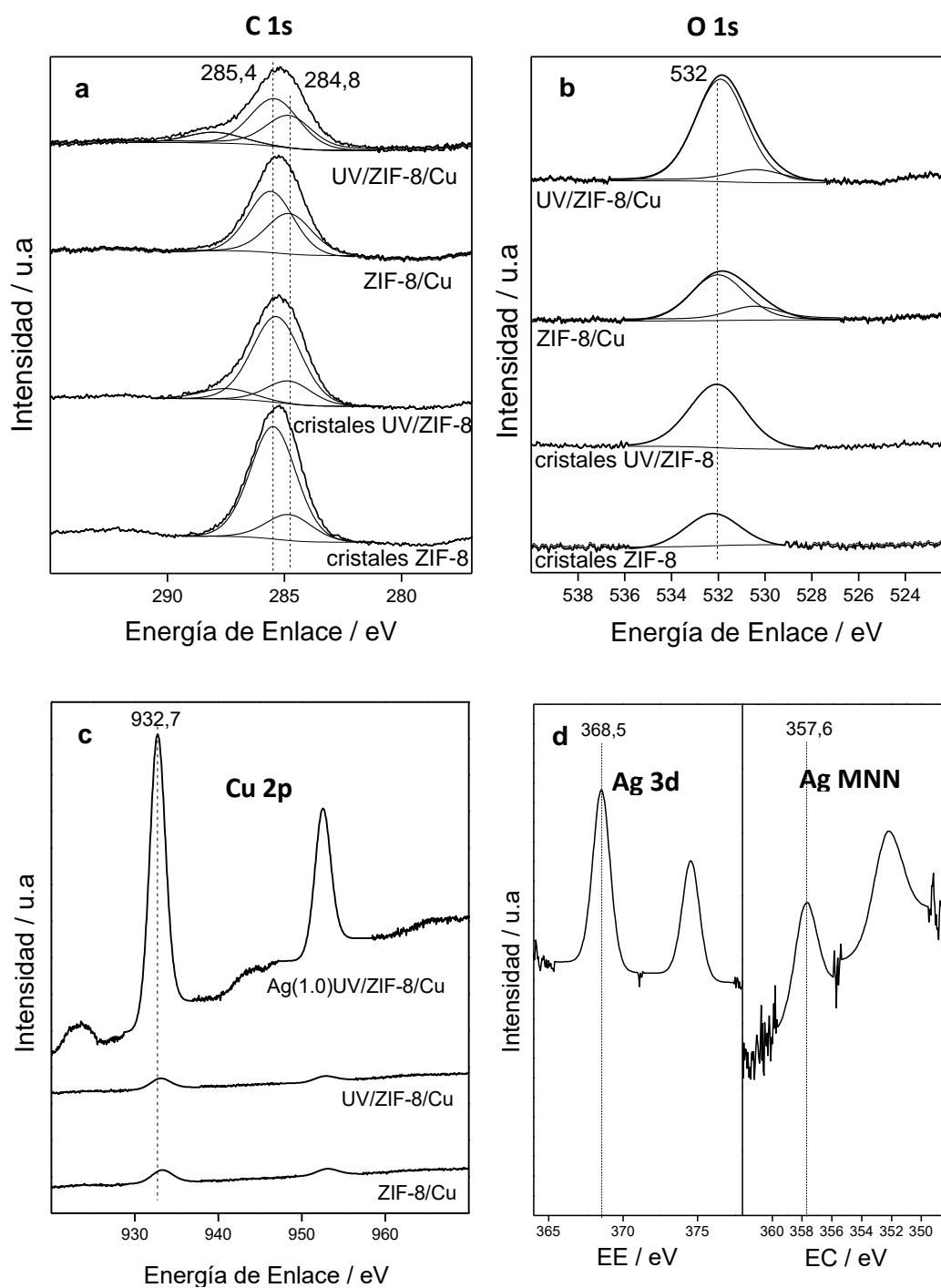
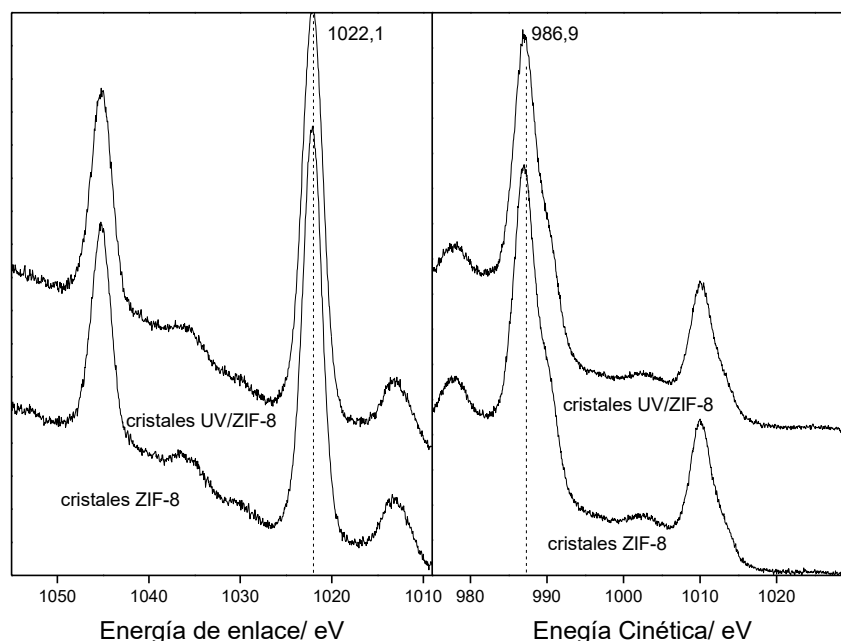


Figura 6. Espectros XPS: a) Región C1s; b) Región O1s; c) Región Cu2p; d) Región Ag 3d y Auger Ag LMM.



**Figura 7. Espectros Zn 2p y Auger LMM de Zn en los cristales del MOF.**

Los resultados obtenidos en las muestras con mayor y menor contenido de plata ( $\text{Ag}(0,5)\text{UV/ZIF-8/Cu}$  y  $\text{Ag}(1,5)\text{UV/ZIF-8/Cu}$ ) fueron similares. En cuanto el enriquecimiento en Cu y O de óxidos, éste fue menor (que en la muestra  $\text{Ag}(1,0)\text{UV/ZIF-8/Cu}$ ) para la muestra con menor cantidad de Ag, mientras que para la muestra con 1,5 mg de plata fue similar.

En resumen, el análisis por XPS permitió verificar la composición superficial del ZIF-8, como también las modificaciones en la estructura del MOF luego de la activación. La generación de defectos estructurales por desconexión ocasiona un incremento de OH, posiblemente como Zn-OH y especies de C del ligando desconectado. Pero también, se confirmaron las características de especies con incidencia catalítica en las películas activadas con plata, como son un enriquecimiento superficial de óxidos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  y especies dispersas de  $\text{Ag}^0$ . A continuación se presentan dos tablas, que resumen los resultados:

**Tabla 2. Resumen de resultados de XPS de cristales y películas de ZIF-8.**

	<b>C 1s<sup>a</sup></b> (FWHM)	<b>O 1s<sup>a</sup></b> (FWHM)	<b>N 1s<sup>a</sup></b> (FWHM)	<b>Zn2p<sub>3/2</sub><sup>a</sup></b> (FWHM)	<b>ZnLMM<sup>b</sup></b> ( $\alpha'$ )	<b>Cu2p<sub>3/2</sub><sup>a</sup></b> (FWHM)	<b>CuLMM<sup>b</sup></b> ( $\alpha'$ )	<b>Ag3d<sub>5/2</sub><sup>a</sup></b> (FWHM)	<b>AgMNN<sup>b</sup></b> ( $\alpha'$ )
<b>Cristales ZIF-8</b>	285,4 (2,3) 284,8 (2,3)	532,1 (2,7)	399,2 (2,1)	1022,1 (2,5)	986,9 (2009,1)	-	-	-	
<b>Cristales UV/ZIF-8</b>	287,5 (2,6) 285,3 (2,4) 284,8 (2,3)	532,1 (2,7)	399,2 (2,4)	1022,1 (2,7)	986,9 (2009,0)	-		-	
<b>ZIF-8/Cu</b>	285,5 (2,3) 284,8 (2,3)	532,0 (2,7) 530,5 (2,8)	399,1 (2,3)	1021,9 (2,6)	986,9 (2009,0)	933,2 (3,0)	-	-	
<b>UV/ZIF-8/Cu</b>	288,0 (2,7) 285,4 (2,4) 284,8 (2,3)	532,0 (2,7) 530,7 (2,4)	399,1 (2,1)	1022,0 (2,6)	987,0 (2009,0)	933,0 (2,7)	-	-	
<b>Ag(1.0)UV/ ZIF-8/Cu</b>	287,8 (3,2) 285,4 (2,3) 284,8 (2,3)	532,0 (2,4) 530,4 (2,0)	399,2 (2,1)	1021,8 (2,5)	987,8 (2009,9)	932,7 (2,2)	916,0 (1848,8)	368,5 (1,4)	357,6 (726,1)

<sup>a</sup> Energía de enlace (EE) en eV.

<sup>b</sup> Energía cinética (EC) en eV.

<sup>c</sup> Parámetro Auger modificado:  $\alpha' = KE(\text{Cu LMM}) - KE(\text{Cu } 2p_{3/2}) + 1253,6 \text{ eV}$

<sup>d</sup> Parámetro Auger modificado:  $\alpha' = KE(\text{Ag MNN}) - KE(\text{Ag } 3d_{3/2}) + 1253,6 \text{ eV}$

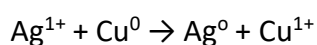
**Tabla 3. Composición superficial de cristales y películas determinadas por XPS**

	<b>C/N</b>	<b>Zn/N</b>	<b>Zn</b>	<b>O (532 eV)</b>	<b>O (530,4 eV)</b>	<b>Cu</b>
<b>Cristales ZIF-8</b>	2,22	0,45	0,10	0,04	-	-
<b>Cristales UV/ZIF-8</b>	2,04	0,52	0,12	0,09	-	-
<b>ZIF-8/Cu</b>	2,23	0,77	0,13	0,08	0,02	0,01
<b>UV/ZIF-8/Cu</b>	1,97	0,83	0,15	0,14	0,03	0,01
<b>Ag(1,0)UV/ZIF-8/Cu</b>	1,87	0,89	0,12	0,10	0,11	0,12

## 5. Especies catalíticas en las películas Ag/ZIF-8/Cobre

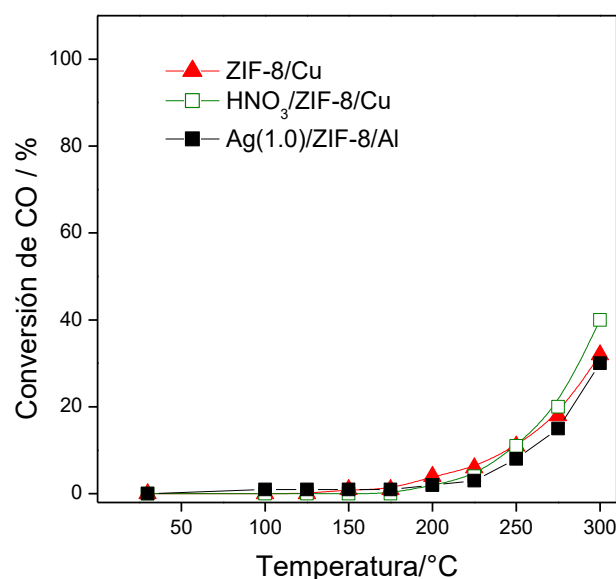
Como se mencionó en el Capítulo 4, en los ensayos catalíticos de las películas impregnadas con plata se obtuvo una mayor conversión de CO en comparación con aquellas películas sin activar. Por otra parte, tanto en las películas conteniendo Ag como sin contener Ag, se encontraban presentes partículas dispersas de Cu provenientes del proceso de síntesis. Al incrementar el contenido de plata en las muestras, se observó un incremento en la conversión, que podría estar asociado a la contribución tanto de especies de plata como de cobre. No obstante, luego del análisis detallado de las películas por XPS efectuado en este Capítulo, se pudo determinar que luego del proceso de impregnación con plata se produce un enriquecimiento superficial en especies de  $\text{Cu}^{1+}$ . Esto último planteó la posibilidad de que sean éstas las que contribuyan en mayor medida a la actividad catalítica de las películas del MOF o bien que las especies de Cu y Ag actúen sinérgicamente. Para discriminar esto, a continuación se realizaron una serie de ensayos de caracterización catalítica.

En una primera experiencia, se evaluó una película de ZIF-8 impregnada con una solución etanólica de ácido nítrico con un valor de pH ajustado en 4. Este valor de pH es similar al medido en la solución de  $\text{AgNO}_3$  de impregnación. Esta experiencia podría indicar si el enriquecimiento superficial con Cu en la película del MOF se genera por un proceso de disolución y migración de cobre presente en el interior de la película o bien del sustrato, por efecto de la solución ácida. La curva catalítica obtenida para esta muestra se presenta en la Figura 8 ( $\text{HNO}_3/\text{ZIF-8/Cu}$ ) y puede observarse que presenta un comportamiento similar al de la película ZIF-8/Cu sin impregnar, por lo cual se supone que no sería esta la causa de tal enriquecimiento en cobre. Otra alternativa, es que ocurra una reacción de óxido-reducción entre las especies plata y cobre, dado que el potencial de reducción de Ag es menor que el del Cu en solución acuosa. Esto ha permitido obtener films de plata metálica sobre sustratos de  $\text{Cu}^0$  por reducción de  $\text{AgNO}_3$  acuoso sobre una lámina de cobre [23]. La reacción es la siguiente:





En experiencias complementarias, se efectuó un ensayo de XRD de una lámina de Cu impregnada con una solución  $\text{AgNO}_3$  y se pudo comprobar la formación de  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{Ag}^0$  (Figura AI-8). Es decir, que el enriquecimiento en  $\text{Cu}^{1+}$  en la película del MOF impregnada con plata, se debería a un proceso redox entre las especies de  $\text{Ag(I)}$  de la solución de impregnación y especies de cobre del sustrato, que finalmente permanecen en la película en forma de partículas dispersas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  (no observables por XRD). Estas especies migrarían a la superficie de las películas, aunque se desconoce el mecanismo de este proceso. Aquí entonces surge la pregunta de cuánto contribuyen las especies de plata a la actividad catalítica observada. Para indagar sobre esto, se propuso eliminar la presencia de Cu en las películas de MOF y esto sólo puede lograrse sintetizando la película sobre un sustrato de otro material que sea inerte catalíticamente. Para ello se efectuaron estudios de síntesis de películas del MOF en láminas de aluminio, estudios que se detallan y discuten en profundidad en el Capítulo 6. Estas películas de ZIF-8 crecidas sobre láminas micro-plegadas de aluminio pudieron obtenerse exitosamente, presentando cualidades morfológicas y fisicoquímicas similares a las obtenidas en sustratos de cobre. Es así que sobre dichas películas, se realizó el mismo procedimiento de impregnación con Ag y activación que el efectuado anteriormente y luego se realizó la caracterización catalítica. Los resultados se muestran en la Figura 8 y se puede observar que la curva del sistema  $\text{Ag(1,0)/ZIF-8/Al}$  presentó una actividad similar al de películas de  $\text{ZIF-8/Cu}$ . Es decir, las especies de plata no exhiben actividad apreciable. De esto se desprende que probablemente la actividad observada en las películas de  $\text{Ag(1,0)/ZIF-8/Cu}$ , se debería a las especies de  $\text{Cu}^{+1}$  dispersas que son generadas por la incorporación de  $\text{Ag}^{1+}$  a causa de un proceso redox y/o a sitios bimetálicos Cu-Ag que actúan sinérgicamente. Por otra parte, la estimación de las velocidades de reacción considerando al cobre como especie activa, calculadas por los datos de XPS (AII-4 en Anexo II), lleva a un valor de  $E_a$  similar al obtenido con plata.



**Figura 8. Curvas catalíticas de películas de ZIF-8 crecidas sobre sustratos de Cobre y de Aluminio.**

La aparente inactividad de las especies de plata observada en el sistema Ag/ZIF-8/Aluminio es llamativa, siendo que se ha reportado que especies de Ag<sup>0</sup> dispersas en otros soportes inorgánicos convencionales son muy activas, como por ejemplo Ag<sup>0</sup>/SiO<sub>2</sub>, Ag<sup>0</sup>/SBA-15 y Ag<sup>0</sup>/ZSM-5. Incluso, aunque algo menor que las contrapartes inorgánicas, estas especies tienen actividad cuando se encuentran dispersas en otros MOFs como Ag-MIL53 [24]. Sin embargo, al observar algunos antecedentes de literatura de un metal noble disperso en ZIF-8 y empleado en la oxidación de CO, se nota que especies que normalmente son muy activas, cuando se dispersan en ZIF-8 son muy poco activas. Un ejemplo notable es el sistema Au<sup>0</sup>/ZIF-8, que aun conteniendo una proporción de oro de 5 %, mostró una baja actividad, con una conversión total recién alrededor de los 300 °C. En contraste, partículas dispersas de Au<sup>0</sup> en soportes oxídicos poseen una actividad enormemente superior. Por ejemplo Au<sup>0</sup> en soportes micro-porosos como zeolitas, como el sistema Au-mordenita tiene una elevada actividad a temperatura ambiente [25] e incluso en otros sistemas, a temperatura sub-ambiente [26]. Este es un punto intrigante que surge de los estudios de esta Tesis, al que en la literatura no se le ha prestado atención, y que queda como una cuestión a desarrollar en futuras investigaciones.

## 6. Estabilidad en el tiempo de las películas bajo atmósfera de reacción

En el capítulo 3 se analizó la estabilidad térmica de las películas en atmósferas inertes siendo que estos ensayos brindan un panorama aproximado. Para analizar la posibilidad real y límites de su utilización en un proceso catalítico se estudió su estabilidad en periodos prolongados en atmósfera de reacción a altas temperaturas. Se efectuaron ensayos catalíticos manteniendo las películas por tiempos prolongados (24 h a 36 h) en atmósfera de reacción a una temperatura de 250 °C. Estos ensayos se efectuaron luego de realizar una evaluación catalítica en rampa ascendente hasta 300 °C, tras lo cual se redujo la temperatura a 250 °C y ésta se mantuvo en el tiempo. También se efectuó un ensayo similar en otras muestras, manteniendo la temperatura a 225 °C. En primera instancia, se evaluó el comportamiento de películas ZIF-8/Cu y puede observarse (Figura 9), que la conversión se fue incrementado gradualmente en el tiempo desde un valor de 8 % para  $t=0$  hasta 65 % tras 15h de reacción. Luego de este periodo y hasta llegar a las 24h, la conversión se mantuvo aproximadamente constante, en un rango de conversión que osciló entre 65 a 70 %. De acuerdo al análisis realizado anteriormente, esta activación se debería a un incremento en la cantidad de especies de  $\text{Cu}^{1+}$  dispersas en las películas, que luego de un tiempo llegan a un valor que no se modifica.

Para analizar si el tratamiento con UV, que causa algunas modificaciones en la estructura del MOF, puede afectar este proceso de activación, se analizó el sistema ZIF-8/Cu tratado con UV, (UV/ZIF-8/Cu). Puede observarse (Figura 9) que la conversión en el tiempo presentó un perfil similar que para la muestra que no fue tratada con UV. Es decir, dicho tratamiento no se traduce en ningún efecto catalítico, o dicho de otra manera, no facilita la migración de especies de  $\text{Cu}^{1+}$  en el tiempo. También se observó un comportamiento similar de la muestra impregnada con  $\text{HNO}_3$ . En tanto, la película conteniendo Ag en el sustrato de Al presentó una baja conversión que no evolucionó en el tiempo. Por otro lado, en la película activada con plata,  $\text{Ag}(1,0)\text{UV/ZIF-8/Cu}$  se observó que a esta temperatura se obtiene una conversión total que se mantiene constante en todo el rango de tiempo analizado. Sin embargo, dado que a 250 °C satura la conversión en este sistema, se efectuaron ensayos a 225°C de otras muestras conteniendo plata, con y sin tratamiento UV . Puede observarse, que la actividad inicial

ya es elevada y no se produce un proceso de activación en el tiempo (Figura 10) y dicha actividad se mantuvo prácticamente sin cambios en el período analizado.

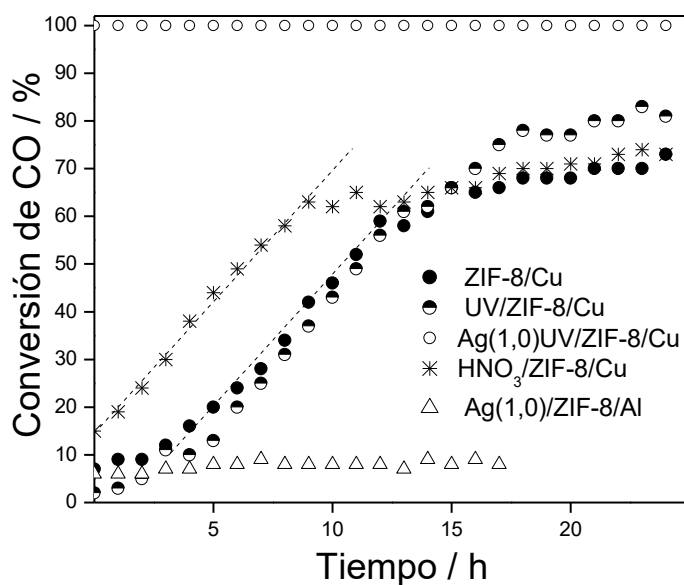


Figura 9. Curvas de estabilidad catalítica en el tiempo a 250 °C bajo atmósfera de reacción.

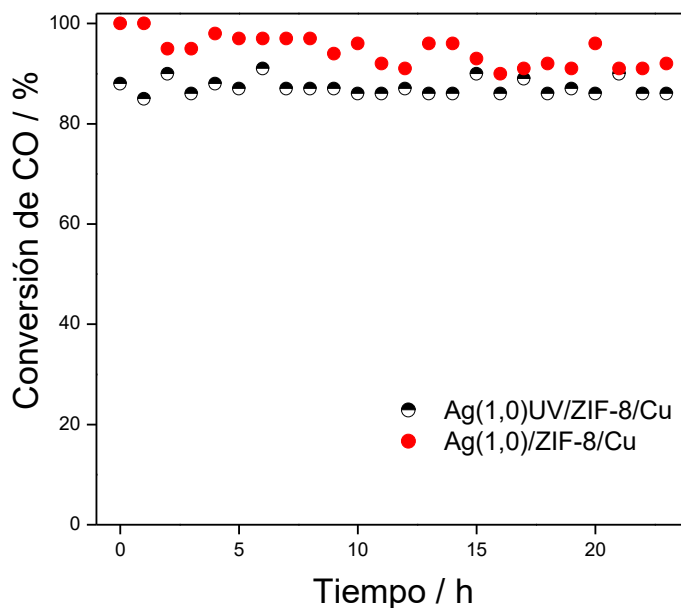


Figura 10. Curvas de estabilidad catalítica en el tiempo a 225 °C bajo atmósfera de reacción.

## 7. Conclusiones parciales

Se pudo determinar mediante diferentes técnicas instrumentales (XRD, SEM, DRIFT y XPS), que luego de la activación de las películas con especies de plata y tratamiento UV se origina una leve degradación de su estructura cristalina. Por otra parte, un detallado análisis por XPS permitió discernir la naturaleza y cantidad de las especies superficiales en las películas. El MOF posee oxígenos en la superficie de los cristales, asociados a oxhidrilos. Además, mediante la combinación de XPS y FTIR se determinó que el tratamiento con UV produce desconexiones y desórdenes en los enlaces del MOF, generando una hidroxilación probablemente como especies terminales tipo Zn-OH. Por otro lado, se determinó que la impregnación con solución de  $\text{Ag}^+$  genera un enriquecimiento de especies  $\text{Cu}_2\text{O}$  dispersas en la superficie de las películas, probablemente debido a un proceso redox entre las especies de Cu y Ag. Los ensayos de caracterización catalítica permitieron determinar que estas especies de  $\text{Cu}_2\text{O}$  o partículas bimetálicas  $\text{Cu}_2\text{O-Ag}^0$  son las que contribuyen en mayor medida a la actividad de las películas Ag/ZIF-8/Cobre, dado que el sistema monometálico Ag/ZIF-8/Aluminio indicó que las especies de plata por sí solas no tendrían un efecto catalítico apreciable.

## 8. Bibliografía

- [1] S. Gadipelli, W. Travis, W. Zhou, and Z. Guo, "A thermally derived and optimized structure from ZIF-8 with giant enhancement in CO<sub>2</sub> uptake," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 7, pp. 2232–2238, 2014.
- [2] K. S. Park *et al.*, "Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 103, no. 27, pp. 10186–10191, 2006.
- [3] C. Chizallet and N. Bats, "External surface of zeolite imidazolate frameworks viewed ab initio: Multifunctionality at the organic-inorganic interface," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, no. 1, pp. 349–353, 2010.
- [4] T. Lee *et al.*, "Thermosensitive structural changes and adsorption properties of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8)," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 15, pp. 8226–8237, 2015.
- [5] S. Peulon and D. Lincot, "Cathodic electrodeposition from aqueous solution of dense or open-structured zinc oxide films," *Adv. Mater.*, vol. 8, no. 2, pp. 166–170, 1996.
- [6] J. Aguilera-Sigalat, A. Fox-Charles, and D. Bradshaw, "Direct photo-hydroxylation of the Zr-based framework UiO-66," *Chem. Commun.*, vol. 50, no. 97, pp. 15453–15456, 2014.
- [7] N. Liédana, A. Galve, C. Rubio, C. Téllez, and J. Coronas, "CAF@ZIF-8: One-step encapsulation of caffeine in MOF," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 9, pp. 5016–5021, 2012.
- [8] H. Chen, L. Wang, J. Yang, and R. T. Yang, "Investigation on Hydrogenation of Metal–Organic Frameworks HKUST-1, MIL-53, and ZIF-8 by Hydrogen Spillover," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, pp. 7565–7576, 2013.
- [9] J. Li *et al.*, "Zeolitic imidazolate framework-8 with high efficiency in trace arsenate adsorption and removal from water," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 47, pp. 27382–27387, 2014.
- [10] F. Tian *et al.*, "Surface and stability characterization of a nanoporous ZIF-8 thin film," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 26, pp. 14449–14456, 2014.
- [11] Y. Zhang, Z. Xie, Z. Wang, X. Feng, Y. Wang, and A. Wu, "Unveiling the adsorption mechanism of zeolitic imidazolate framework-8 with high efficiency for removal of copper ions from aqueous solutions," *Dalt. Trans.*, vol. 45, no. 32, pp. 12653–12660, 2016.
- [12] J. Liu *et al.*, "NiO-PTA supported on ZIF-8 as a highly effective catalyst for hydrocracking of Jatropha oil," *Sci. Rep.*, vol. 6, pp. 23667–23678, 2016.
- [13] X. Hu, X. Yan, M. Zhou, and S. Komarneni, "One-step synthesis of nanostructured mesoporous ZIF-8 / silica composites," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 219, pp.

- 311–316, 2016.
- [14] M. Gao, L. Zeng, J. Nie, and G. Ma, “Polymer-metal-organic framework core-shell framework nanofibers via electrospinning and their gas adsorption activities,” *Rsc Adv.*, vol. 6, no. 9, pp. 7078–7085, 2016.
- [15] S. H. Pang, C. Han, D. S. Sholl, C. W. Jones, and R. P. Lively, “Facet-specific stability of ZIF-8 in the presence of acid gases dissolved in aqueous solutions,” *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 19, pp. 6960–6967, 2016.
- [16] M. Prevost, Y. Barbaux, L. Gengembre, and B. Grzybowska, “Characterization of H4PMo11VO40 heteropolyacid on SiO<sub>2</sub> and SiC supports,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 92, no. 24, pp. 5103–5110, 1996.
- [17] J. A. D. M. P. Hernández, J. F. Fernández-Bertrán, M. H. Farías, “Reaction of imidazole in gas phase at very low pressure with Cu foil and Cu oxides studied by X-ray photoelectron spectroscopy,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 39, pp. 434–437, 2007.
- [18] B. M. Faroldi, J. F. Múnera, and L. M. Cornaglia, “In situ characterization of phase transformation and reactivity of high surface area lanthanum-based Ru catalysts for the combined reforming of methane,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 150–151, pp. 126–137, 2014.
- [19] H. Visbal, S. Fujiki, Y. Aihara, T. Watanabe, Y. Park, and S. Doo, “The influence of the carbonate species on LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> surfaces for all-solid-state lithium ion battery performance,” *J. Power Sources*, vol. 269, pp. 396–402, 2014.
- [20] M. C. Biesinger, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, and R. S. C. Smart, “Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 3, pp. 887–898, 2010.
- [21] R. L. Papporello, E. E. Miró, and J. M. Zamaro, “Secondary growth of ZIF-8 films onto copper-based foils. Insight into surface interactions,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 211, pp. 64–72, 2015.
- [22] V. K. Kaushik, “XPS core level spectra and Auger parameters for some silver compounds,” *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 56, no. 3, pp. 273–277, Jun. 1991.
- [23] C. Nie and Z. Feng, “Simple Preparation Method for Silver SERS Substrate by Reduction of AgNO<sub>3</sub> on Copper Foil,” *Appl. Spectrosc.*, vol. 56, no. 3, pp. 300–305, 2002.
- [24] X. Qian *et al.*, “Loading MIL-53(Al) with Ag nanoparticles: Synthesis, structural stability and catalytic properties,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 26, pp. 14496–14502, 2014.
- [25] J. M. Zamaro, A. V. Boix, and A. Martínez-Hernández, “CO oxidation over Au supported

- on Mn-ZSM5 and Mn-MOR,” *Catal. Commun.*, vol. 69, pp. 212–216, 2015.
- [26] Z. Tang *et al.*, “Gold catalysts supported on nanosized iron oxide for low-temperature oxidation of carbon monoxide and formaldehyde,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 364, pp. 75–80, 2016.



## CAPITULO 6

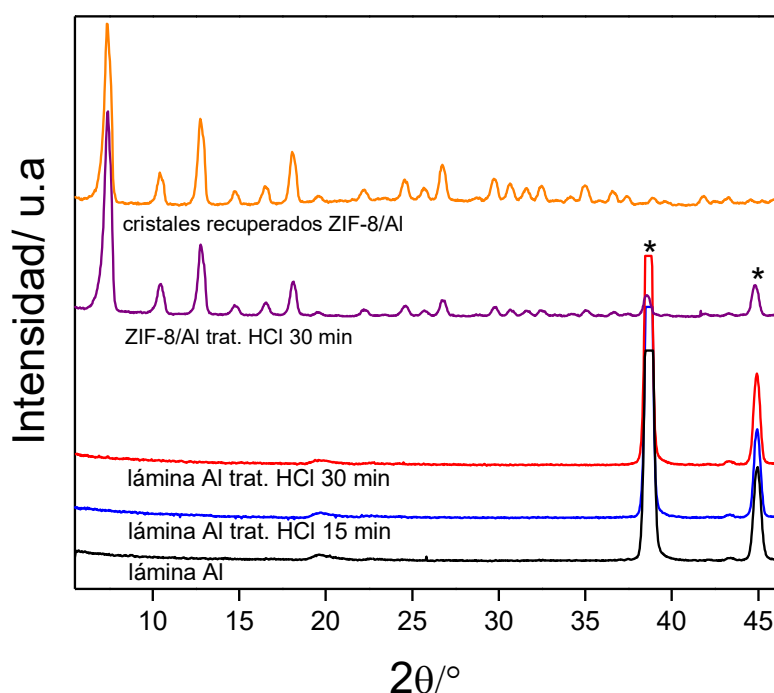
### Micro-reactores de Pt/ZIF-8/Aluminio

*En este Capítulo se analiza la síntesis de películas de ZIF-8 en otro sustrato de gran interés tecnológico como es el aluminio, con gran potencial para ser utilizado en reacciones catalíticas altamente exotérmicas. Se estudia la síntesis del MOF sobre el sustrato sin modificar y sometido a pretratamientos básicos y ácidos, lográndose el desarrollo de películas continuas y uniformes. Posteriormente, y en relación a los resultados discutidos en los Capítulos anteriores, las películas de ZIF-8/Al se funcionalizaron con especies de Pt, tras lo cual se efectuaron ensayos de evaluación en un micro-reactor, comparando distintas alternativas de incorporación de la fase activa.*

---

## 1. Estudios de pretratamientos del sustrato

Se efectuaron ensayos de síntesis en las láminas microplegadas de aluminio sin ningún tratamiento, tal cual se reciben comercialmente, y en esa condición no se logró obtener el crecimiento de una película del MOF. En la Figura 1 se muestra el difractograma del sustrato de aluminio sin tratar en el que se observan las dos señales más intensas del Aluminio a  $2\theta$ : 38,5 (I:100) y  $2\theta$ : 44,78 (I: 45,6) (JCPDS 4-787) y no se distinguen señales de alúmina. Una alternativa para modificar este sustrato es generar una rugosidad superficial con la intención que esto propicie un mayor número de sitios de nucleación del MOF y que luego permita un buen anclaje físico del crecimiento. Dos alternativas para lograr esto podrían ser efectuar tratamientos con ácido o con base. En este sentido, se realizaron tratamientos ácidos y básicos con soluciones diluidas (5 %) de HCl y NaOH, respectivamente, por diferentes tiempos de contacto.



**Figura 1. Difractogramas de las chapas micro-plegadas de aluminio con y sin tratamiento ácido, y con el crecimiento de una fase de MOF. (\*) Señales del sustrato.**

Los difractogramas de las láminas tratada con ácido por diferentes tiempos de contacto (Figura 1), fueron similares al del sustrato sin tratar, y no se desarrolló ninguna señal nueva. Una situación similar se dio para el sustrato tratado con base. Tanto en los sustratos tratados con base como en ácido por tiempos de hasta 15 min,

no fue posible obtener un crecimiento del MOF mediante síntesis directa en varios intentos realizados. Sin embargo, al efectuar el tratamiento solvotérmico en láminas pretratadas con solución de HCl por 30 min, se pudo lograr, y en forma repetitiva, el desarrollo de una fase de ZIF-8 como se observa en el difractograma de la Figura 1. En los sustratos tratados con HCl, cuando el contacto fue mayor a 15 min se pudo apreciar un cambio de tonalidad del mismo, como se observa en la Figura 2, en donde se observa el oscurecimiento de la superficie con tratamiento más prolongado.



**Figura 2. Fotografías del sustrato de aluminio: a) sin tratamiento b), con un tratamiento en HCl por 15 min; c) con un tratamiento en HCl por 30 min.**

### 1.1. Modificación estructural y química del sustrato

Dado que por XRD no se notaron diferencias entre los sustratos con los diferentes tratamientos, pero sí se observó un cambio de la tonalidad de la superficie con un tratamiento prolongado en HCl, se efectuaron observaciones por SEM de la superficie de los sustratos sin tratar, tratado con base y con ácido para analizar posibles modificaciones morfológicas de la superficie. Puede observarse que la lámina de aluminio sin tratar, luego del micro-plegado, presenta una superficie bastante lisa con algunas hendiduras que pueden ser producto del proceso de plegado (Figura 3a). En una vista más cercana se aprecia que dichas hendiduras o cráteres presentan un tamaño de unos pocos micrones de ancho y profundidad y además se aprecian partículas con un mayor brillo de 1-2  $\mu\text{m}$  (Figura 3b), sugiriendo estar constituidas por un elemento de mayor peso atómico (la imagen es en modo retrodispersión). El análisis EDS general de la lámina sin tratar muestra una composición predominante de Al (89 %), algo de oxígeno (9%) y C (2 %), con pequeñas cantidades de Fe (Figura AI-9). Esto confirma que, como es lógico, el aluminio sin tratar presenta una capa superficial de alúmina de pasivación, en tanto que los análisis puntuales indican que efectivamente las partículas brillantes son ricas en Hierro (Figura AI-9) y se debe a una

impureza presente en este sustrato comercial como lo indica la composición nominal (ver Cap. 2)

En tanto en el sustrato de aluminio micro-plegado y tratado con una solución básica de NaOH, se produce una modificación morfológica de la superficie, con la aparición de algunos cráteres y un acrecentamiento en la cantidad y tamaño de las partículas más brillantes, que corresponden a las impurezas de hierro (Figura Al-10). Esto probablemente sea causado por el ataque selectivo del ácido al aluminio, dejando más expuestas las partículas de Fe insertas en la lámina. Los análisis EDS indican que en la zona del bulk de este sustrato además de aluminio hay oxígeno y en una proporción algo mayor en la zona de los valles de los canales, donde se observa una película craquelada. Es decir que el tratamiento básico genera una superficie con un mayor enriquecimiento en óxido/hidróxido de aluminio, como lo confirma el EDS y el mapeo elemental (Figura Al-10). No obstante, a pesar de la mayor rugosidad superficial generada y del enriquecimiento en óxidos de aluminio en este sustrato, como se mencionó anteriormente, no se pudo desarrollar una película del MOF.

En el caso del sustrato sometido a un tratamiento con HCl por 15 min, se origina un ataque de la superficie del aluminio que se evidencia por la formación de cráteres típicos del proceso de corrosión (Figura 3c). Se nota en algunos sectores la formación incipiente de estos cráteres y en otros un mayor grado de desarrollo (Fig. 3d). Composicionalmente, aparte de aluminio, se observó una pequeña cantidad de oxígeno, (que fue menor que en el caso del tratamiento básico), y nuevamente las partículas de hierro. No se detectó cloro en ningún sector del sustrato (Figura Al-11).

En tanto, cuando se extendió el tiempo del tratamiento con HCl por 30 min, la superficie se modificó drásticamente, en comparación con el tratamiento a menor tiempo de contacto, como se observa en la Figura 3e. Se produjo una estructura superficial altamente porosa con huecos de unos 10-20  $\mu\text{m}$ , que se condice con un acrecentamiento del ataque ácido tipo corrosión que fue observado en la muestra tratada por menor tiempo. Pero además en este caso se aprecian estructuras de apariencia globular y superficie lisa. Estas formaciones se encontraron en los sectores de los macro-huecos generados en el aluminio y su menor contraste en la imagen de retrodispersión sugiere una composición elemental más ligera que el aluminio (Figura 3 f).

Por otra parte, además de la importante modificación morfológica de la superficie, se observa un cambio composicional en la misma. El análisis general por EDS indica un gran enriquecimiento en oxígeno y cloro, una disminución del carbono y también persiste el hierro. Al efectuar análisis puntuales en sectores morfológicamente diferentes, se observan claramente las tendencias composicionales. El punto (2) en la Figura 4 analiza la zona de las formaciones globulares ubicadas en los huecos del sustrato de aluminio, y puede notarse un alto contenido de O y Cl. En tanto en los sectores identificados como el punto (3), que se corresponden con los sectores del bulk del sustrato, se observa mayormente Al y una menor proporción de O. Por último, en el sector (4), correspondiente a las partículas más brillantes, como en los casos anteriores se confirmó que se tratan de partículas con un alto contenido de Fe.

El mapeo elemental en el sector analizado, se condice con los estudios puntuales descritos anteriormente. Puede verse (Figura 4) que existe una distribución de aluminio (color azul) compatible con la distribución espacial del bulk del aluminio que compone la estructura general de la superficie de la muestra. Además, se observa una elevada densidad de oxígeno en los huecos generados en la estructura corroída del aluminio y como se observa en el mapeo también se da un enriquecimiento en Cl en estos sectores (Figura 4), en acuerdo con los análisis puntuales. Por último, se advierte que el Fe se concentra en las partículas de alto brillo diseminadas en la superficie de la muestra.

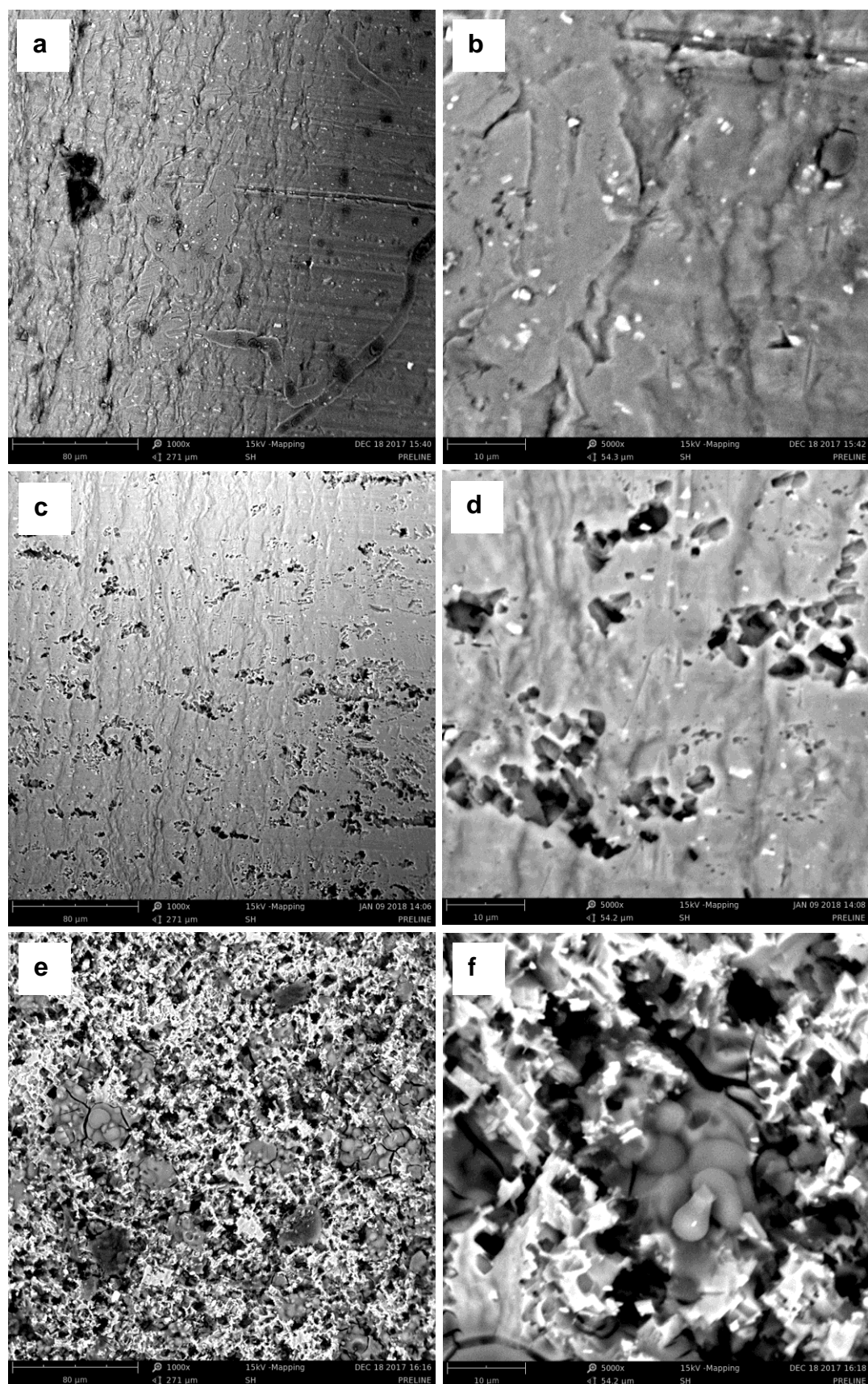


Figura 3. Imágenes SEM del sustrato micro-plegado de aluminio: a, b) sin ningún tratamiento; c,d) tratados con HCl por 15 min; e,f) Tratados con HCl por 30 min.

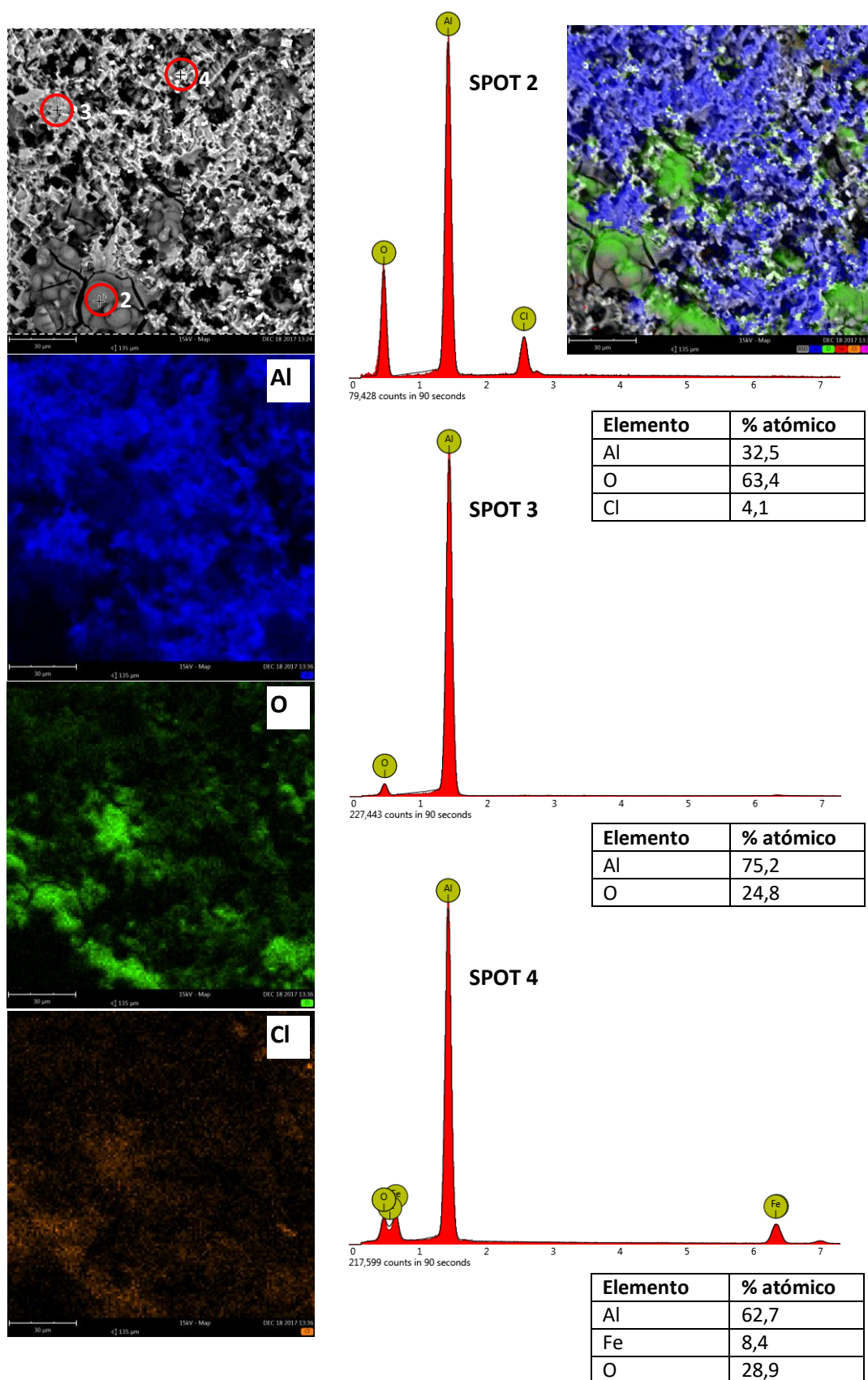


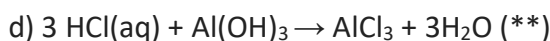
Figura 4. Izquierda: mapeo elemental; Derecha: análisis puntual en diferentes sectores (spots).

## 1.2. Reacciones del aluminio en medios básicos y ácidos

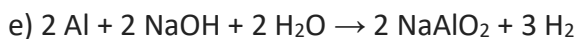
Para intentar explicar el porqué del desarrollo del MOF en el sustrato tratado con HCl con un tiempo prolongado, es necesario conocer la química básica involucrada en los pretratamientos. El aluminio se pasiva espontáneamente en el aire formando una capa delgada de óxido (alúmina) y que tiene características de barrera. Dichos films naturales son no porosos, con espesores de unos pocos nanómetros, constituidos por  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y probablemente bohemita ( $\text{AlO}(\text{OH})$ ), como también fases parcialmente amorfas. Bajo circunstancias normales, el Aluminio puro reacciona lentamente con el agua, generando una capa de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , que se forma en segundos. Pero, con la adición de una base o un ácido, dicha capa (anfótera) se disuelve [1]:

- a)  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Al}(\text{OH})_3$
- b)  $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_4^-$  (en solución) \*
- c)  $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$

En el caso particular de reaccionar con HCl, se puede producir una reacción redox formando tricloruro de aluminio:



El aluminato producido en condiciones básicas (\*), también se puede formar por la acción de hidróxido de sodio sobre aluminio elemental, que también es un metal anfótero. La reacción es altamente exotérmica y es acompañada por una rápida evolución de hidrógeno. La reacción se puede escribir como:



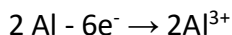
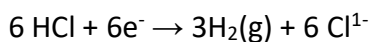
Aunque las especies producidas en solución son el ión  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  o quizás  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$  [2].

### **Reacción del aluminio con HCl**

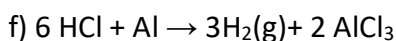
Como se indicó en (d) el  $\text{Al}(\text{OH})_3$  es bastante insoluble en agua neutra, pero en una solución fuertemente ácida de HCl se puede producir  $\text{AlCl}_3$ . Pero también, el HCl



puede reaccionar con aluminio elemental mediante una reacción redox con evolución de hidrógeno (en los ensayos de pretratamiento, luego de un tiempo de contacto se observó la evolución de gas):



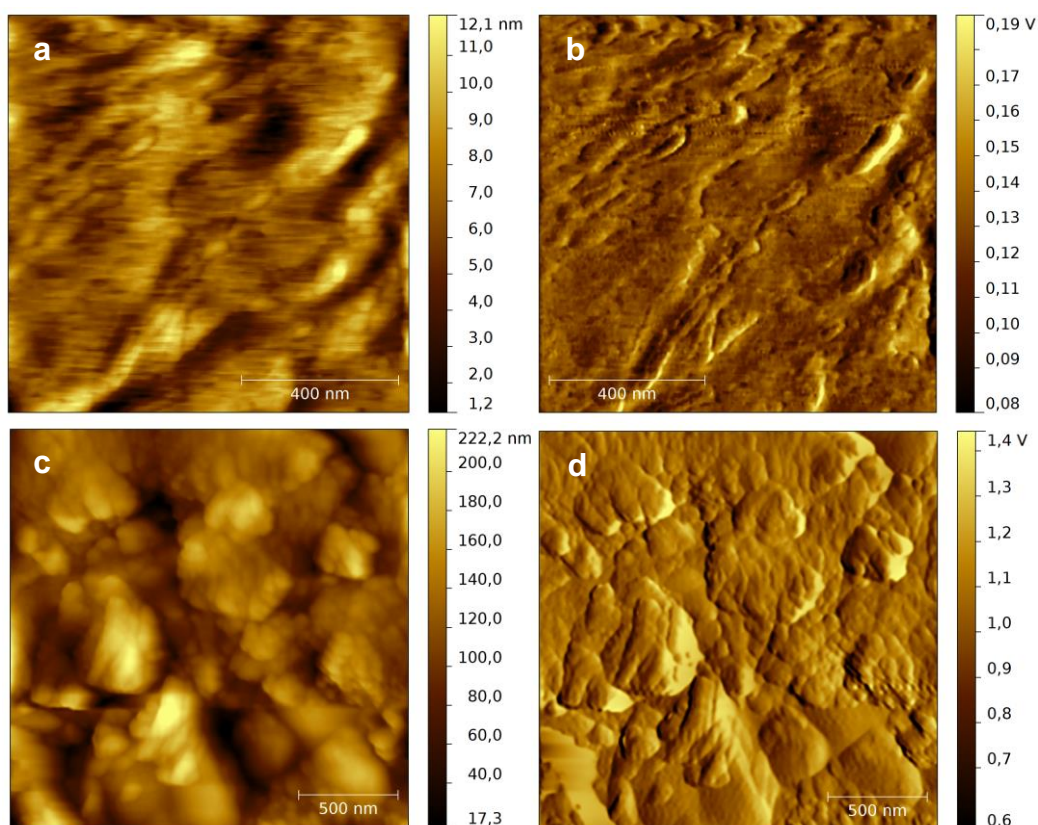
-----



No obstante la reacción (d), también se ha propuesto que el  $\text{AlCl}_3$  se puede formar por un mecanismo de cloración en pasos del hidróxido de aluminio, en donde se producen especies intermedias de hidroxiclорuros de aluminio, de tipo  $\text{Al}(\text{OH})_n\text{Cl}_{3-n}$  [3] o también podría formarse oxiclорuro de aluminio ( $\text{AlOCl}$ ) [4].

### 1.3. Análisis de la superficie por AFM

La imagen AFM topográfica de la superficie de la chapa plegada sin ningún tratamiento (Figura 5a), muestra una superficie relativamente suave con variaciones máxima en altura de unos 12 nm. La Figura 5b muestra la misma zona de análisis en modo de amplitud, que permite diferenciar más claramente los contornos superficiales, y como puede observarse efectivamente se trata de una superficie relativamente suave. En la Figura 5c se presenta la imagen AFM topográfica de la estructura de la chapa micro-plegada que fue sometida al tratamiento con HCl por 30 min. Puede observarse el desarrollo de una superficie con una estructura mucho más rugosa, con depresiones y crestas que oscilan en unos 200 nm de altura. Además, en esta muestra puede observarse una estructura de granos nanométrica ( $\sim 50$  nm), que se evidencia también en la correspondiente imagen de amplitud (Figura 5d).



**Figura 5. Análisis por AFM de chapa de aluminio micro-plegada: a) imagen topográfica de sustrato sin tratar; b) imagen en modo amplitud de sustrato sin tratar; c) imagen topográfica de sustrato tratado con HCl 30 min; d) imagen en modo amplitud de sustrato tratado con HCl 30 min.**

#### 1.4. Análisis de la superficie por XPS

El análisis superficial del sustrato micro-plegado sin tratar exhibió una región Al2p con dos señales, una de ellas a 74,9 eV que se corresponde con Al de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [5] y otra a 72,6 eV asignada a Al<sup>0</sup> del sustrato (Figura 6a). La presencia de estas dos señales, sugiere que durante el proceso de plegado se produce una ruptura parcial de la capa nativa de alúmina superficial, dejando expuesta la superficie del bulk de aluminio. Esto implica que en el pretratamiento con ácido, el HCl reaccionará con ambas fases. Por otro lado, también se observó una señal en la región del O1s a 531,6 eV (Figura 6b), que se condice con la posición del oxígeno de alúmina [5]. Además, la relación atómica superficial del Al2p<sup>74,9</sup>/O fue de 0,6, en correspondencia con la relación presente en una fase de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,66).

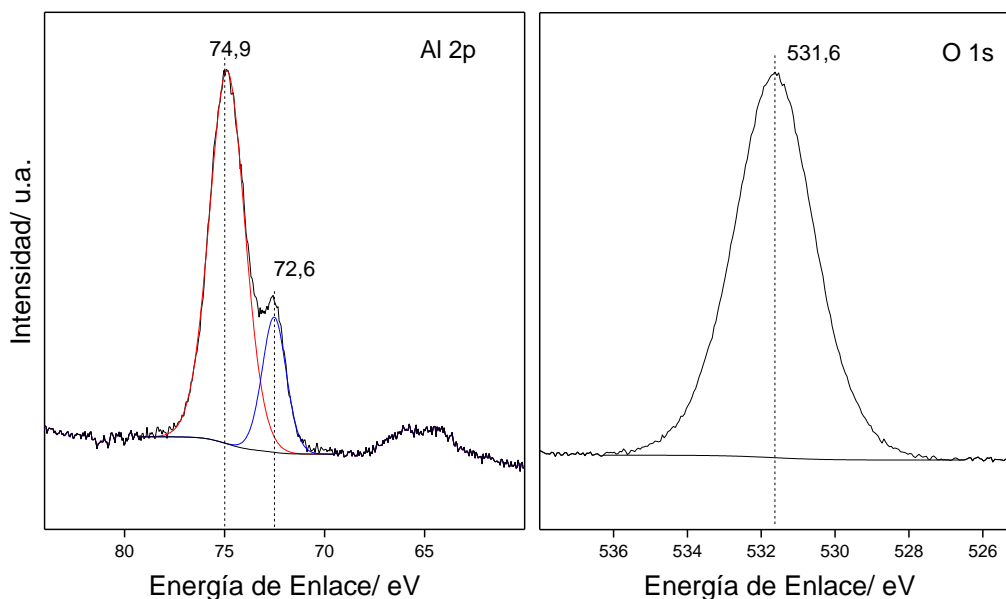
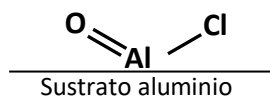


Figura 6. Análisis por XPS de la chapa de aluminio microplegada. Regiones Al 2p y O1s.

### Composición química del sustrato tratado con HCl por 30 min

Teniendo en cuenta que en las formaciones globulares producidas en las muestras tratadas con HCl por 30 min se identificó un notable enriquecimiento en Cl y O respecto del resto del sustrato, y según lo discutido anteriormente, éstas formaciones podrían tratarse de una fase clorada. Teniendo en cuenta que la proporción de Al:O:Cl fue de aproximadamente 1:2:0,12 (Spot 2 en Figura 4), y considerando la homogeneidad morfológica de las estructuras globulares (Figura 3), como la homogeneidad química observada en la distribución elemental en estos sectores (mapeo, Figura 4), probablemente podría tratarse de una fase de AlClO (oxicloruro de aluminio) [4]:



No obstante, se debe tener en cuenta que la estequiometría determinada es aproximada, dado el principio físico de la técnica de EDS que toma señal no solo de la capa superficial sino también en profundidad hasta cerca del micrón.

Por otra parte, en el resto del sustrato tratado en esta condición con HCl se presenta mayoritariamente aluminio, pero también oxígeno (Al:O = 1:1,5 = 0,66), que indica una posible capa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Al:O = 0,66) por sobre el bulk de la estructura de aluminio. Se debe mencionar también que a pesar de haber observado la presencia de

estas fases en el sustrato tratado con HCl por 30 min, aparentemente tienen características amorfas, dada la ausencia de señales XRD, como se determinó previamente (Figura 1).

## 2. Desarrollo de películas de ZIF-8/Aluminio

Como se comentó anteriormente, solamente en aquellos sustratos de aluminio pretratados con HCl por 30 min se desarrolló una fase pura del MOF (Figura 1). Se pueden observar en las imágenes SEM que se formó una película continua que cubrió toda la superficie de los micro-canales de aluminio, tanto en la zona de los valles como de las crestas (Figura 7a). Los cristales se muestran con un crecimiento bastante compacto en una capa base de cristales, sobre la que algunos de los cristales se desarrollan y se proyectan hacia arriba (Figura 7b). Esta muestra obtenida por síntesis directa tras 10h, presentó un tamaño de cristal en superficie de entre 5 y 10  $\mu\text{m}$  y la capa un espesor de 10-12  $\mu\text{m}$ . Por otra parte, y a diferencia de lo que ocurrió con las láminas de cobre, en este caso fue posible determinar la masa de película formada, señalando que es mínima la disolución del sustrato durante el tratamiento solvotérmico. Las diversas síntesis efectuadas mostraron una buena reproducibilidad en cuanto a la ganancia de masa del MOF crecido que fue de  $8,1 \pm 0,7$  mg por lámina. En la Figura 7c se muestra una imagen de la lámina lisa con el mismo pretratamiento con HCl, y se observa también el desarrollo de una película compacta del MOF, con un cubrimiento y tamaño de cristales similares al dado en el sustrato con micro-canales. El plegado de este sustrato no ocasionó una reducción del tamaño de grano, pero como se mostró anteriormente por AFM, este sí se modificó por el tratamiento ácido. Dicha modificación de la nanorugosidad superficial debería ser similar en el sustrato plegado como en el liso, y esto explicaría la similitud del tamaño de los cristales desarrollados en ambos casos. En el sustrato liso, también puede observarse una capa compacta de cristales del MOF que se encuentra por debajo de los cristales más desarrollados (Figura 7d).

De acuerdo con las caracterizaciones discutidas en los ítems anteriores, el hecho que la fase de ZIF-8 se desarrolle en forma homogénea y compacta cubriendo totalmente el sustrato solamente en este caso, debe explicarse solamente por las propiedades fisicoquímicas de éste. La fuerte modificación macro y micro topográfica

del sustrato podría tener alguna incidencia en el desarrollo del MOF, pero dado que en los casos de sustratos tratado con base y con ácido a menores tiempos también se originó una modificación de la rugosidad superficial, es más fuerte la hipótesis que la causa principal sea la presencia de una fase clorada en el sustrato tratado con HCl por 30 min. Esta fase de tipo oxiclورو de aluminio debe poseer características ácidas por la electronegatividad del átomo de cloro, que podría inducir al desarrollo de núcleos del MOF en la superficie. El ligando metilimidazol reacciona con centros ácidos como el  $\text{Zn}^{2+}$  y podría también reaccionar con los centros ácidos de la fase clorada en el sustrato, quedando fijado y generando sitios de formación de núcleos del MOF. En este sentido, Bertrán et [6] reportó que la formación de un imidazolato de Zn (como es el ZIF-8) involucra inicialmente la coordinación del centro ácido (ión  $\text{Zn}^{2+}$ ) con el nitrógeno piridínico deficiente de electrones del grupo imidazol. Dicha coordinación podría darse con un centro ácido del sustrato. Esta coordinación polariza el protón del grupo pirimidina, permitiendo luego que otro catión  $\text{Zn}^{2+}$  se coordine con el otro nitrógeno del imidazol. No obstante, se debe decir que para concluir con un menor nivel de incertidumbre sobre este punto, se requiere de un estudio en mayor profundidad tanto de la naturaleza exacta de la fase clorada como del análisis de su efecto directo sobre la promoción del crecimiento del MOF. Esto queda fuera del alcance de esta Tesis, pero se plantea como una cuestión de gran interés que merece ser desarrollada en futuras investigaciones.

Finalmente, se debe remarcar que la buena estabilidad mecánica de estas películas de ZIF-8/aluminio se corroboró al verificar la ausencia de desprendimiento de las mismas, mediante gravimetría y por observaciones con microscopio óptico, antes y después de los tratamientos de limpieza con ultrasonido en metanol durante 15 s.

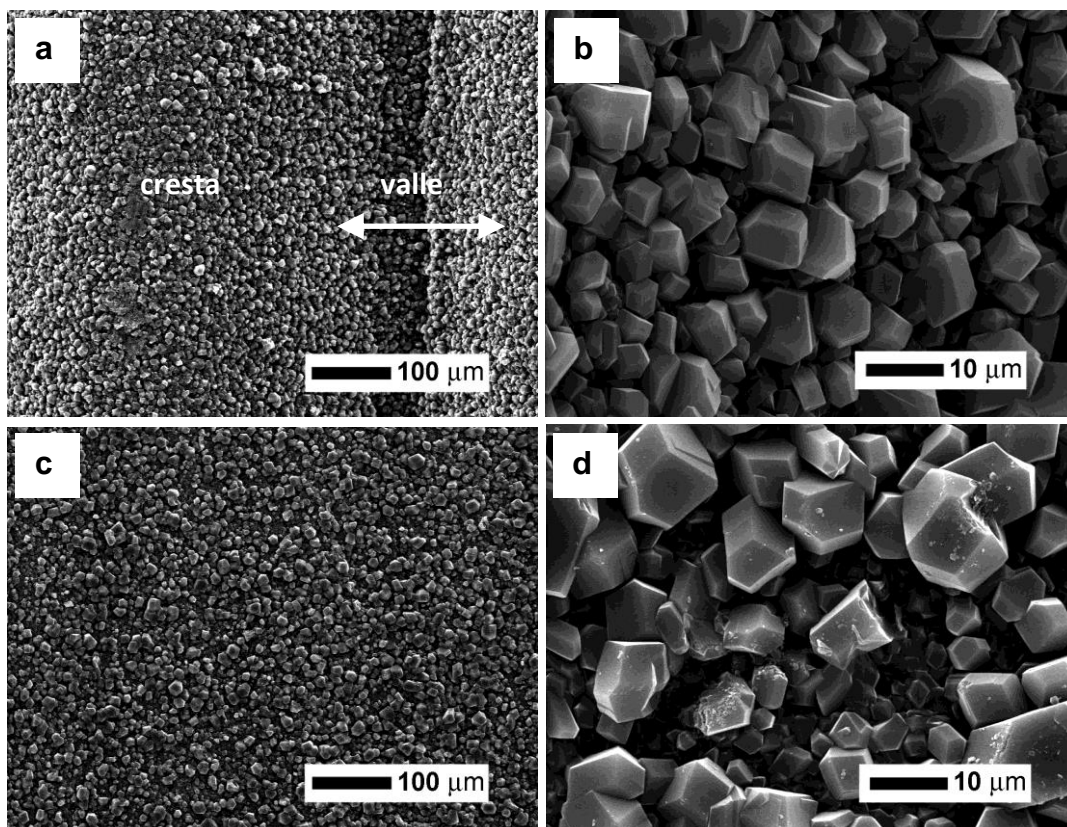


Figura 7. Imágenes SEM de los crecimientos de ZIF-8 en los sustratos de Aluminio: a) Crecimientos en láminas con micro-canales; b) Ampliación en zona ladera; c) Crecimiento de ZIF-8 en lámina lisa; d) Ampliación en zona de valle.

### 3. Impregnación con platino y ensayos en un micro-reactor

Las películas del ZIF-8/Aluminio fueron impregnadas con una solución etanólica de  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$  utilizando el método de goteo, con una técnica análoga a la efectuada con las soluciones de nitrato de plata. De esta forma, se obtuvieron películas con distintas cantidades de precursores impregnados y se ensayaron algunas alternativas de activación. En un caso se impregnó con una solución de tal forma de obtener un 3 % Pt en la película y en otro caso se impregnó con soluciones más diluidas en forma consecutiva, con etapas intermedias de descomposición del precursor. También se ensayaron cargas de menores (1%) y mayores (5%). Previo a la evaluación, las películas fueron tratadas con flujo de Helio ( $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) a  $300^\circ\text{C}$  durante 2h con el objeto de descomponer el precursor y obtener partículas metálicas reducidas de  $\text{Pt}^0$ . En tanto, a otro set de películas se le realizó un pretratamiento con flujo de  $\text{H}_2$  en condiciones similares a las anteriores. Ambas condiciones de reducción, fueron seleccionadas a partir de datos reportados para la reducción de precursores de

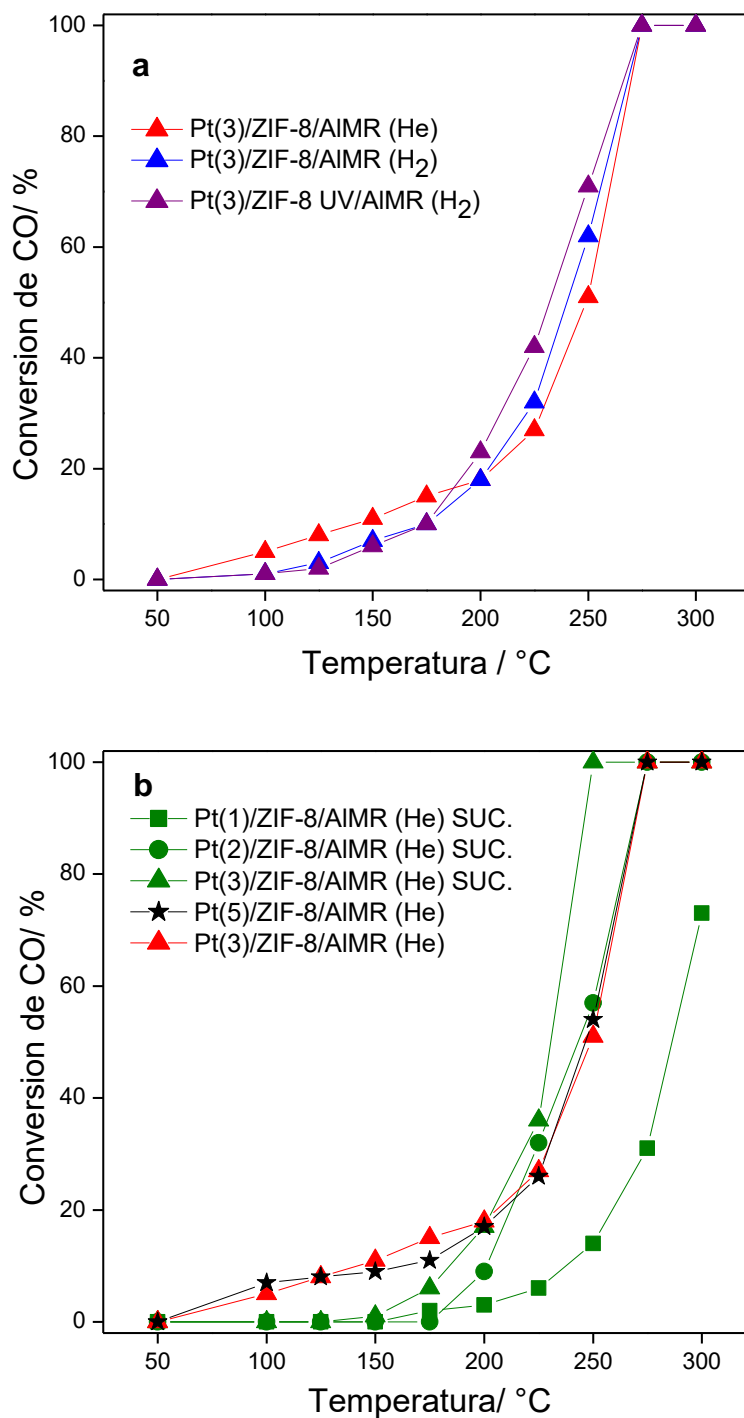
platino [7]. De esta forma, se prepararon micro-reactores, denotados como Pt(x)ZIF-8/AlMR, siendo x la cantidad % p/p de Pt respecto a la masa del MOF y AlMR indica sustratos de aluminio empleados en el micro-reactor. Finalmente, se indica si fue reducido con atmósfera de Helio o Hidrógeno.

### 3.1. Evaluaciones catalíticas

Como puede observarse en la Figura 8a el micro-reactor Pt(3)/ZIF-8/AlMR (He) presentó una buena respuesta catalítica, con una  $T^{100} = 275\text{ }^{\circ}\text{C}$  y una  $T^{50}$  de  $248\text{ }^{\circ}\text{C}$ , mientras que una muestra similar pero obtenida por reducción en atmósfera de  $\text{H}_2$ , Pt(3)/ZIF-8/AlMR ( $\text{H}_2$ ) no mostró marcadas diferencias, aunque la  $T^{50}$  fue ligeramente menor ( $239\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Esto indica que son leves las diferencias en la dispersión del platino, según el tratamiento de reducción utilizado. En tanto, la muestra obtenida luego de un tratamiento UV de la película del MOF, Pt(3)/ZIF-8 UV/AlMR ( $\text{H}_2$ ), presentó una mayor diferencia en la  $T^{50}$  ( $231\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), comparado con la muestra Pt(3)/ZIF-8/AlMR (He). Esto podría significar que las terminales de desconexión originadas en la superficie de los cristales estabilizan algo mejor las especies de platino dispersas.

El micro-reactor con una mayor carga de Pt, Pt(5)/ZIF-8/AlMR (He), no mostró diferencias significativas respecto a la muestra conteniendo 3 % p/p de Pt, como puede observarse en la Figura 8b. En tanto, una menor carga de metal (1%), sí ocasionó una disminución en la actividad catalítica, como puede verse para la muestra Pt(1)/ZIF-8/AlMR (He) SUC., que presentó una  $T^{50} = 286\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Esta muestra, se desmontó luego del ensayo catalítico y se impregnó sucesivamente con otra cantidad de platino, lográndose un micro-reactor con una carga del 2%, Pt(2)/ZIF-8/AlMR (He) SUC. Dicha muestra, se sometió de nuevo a una reducción en Helio y luego se ensayó, mostrando niveles de actividad similares a los de la muestra con 3 %Pt obtenido en una sola etapa ( $T^{50} = 242\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), como se observa en la Figura 8b. Nuevamente, luego del ensayo este micro-reactor se desmontó y se impregnó sucesivamente con otra cantidad de precursor de Pt para obtener una carga del 3%, procediendo como en el caso anterior a un tratamiento de reducción en He previo al ensayo catalítico. En este caso, la muestra Pt(3)/ZIF-8/AlMR (He) SUC. presentó una conversión total a  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  con una  $T^{50} = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La mejora en la actividad de este sistema respecto a la obtenida en el micro-reactor con una sola etapa de impregnación, Pt(3)/ZIF-8/AlMR (He), podría

deberse al empleo de una solución de precursor más diluida, que permite una mayor dispersión final de los precursores logrado por la incorporación paulatina de pequeñas cantidad de precursor seguido de su reducción.



**Figura 8.** Curvas catalíticas del micro-reactor de Pt-ZIF-8/Al: a) Ensayos con muestras conteniendo 3 % p/p de Pt y reducidas con He, H<sub>2</sub> y con tratamiento previo de UV; b) Ensayos con muestras obtenidas por impregnación sucesiva de Pt y con una mayor carga de metal.



### 3.2. Estabilidad de las muestras luego de reacción

Las películas conteniendo diferentes cantidades de Pt, luego de la evaluación catalítica mostraron integridad estructural, dada la presencia definida de todas las señales del ZIF-8. Además, tanto en las muestras pre-tratadas con He como con H<sub>2</sub> no se observó una señal definida correspondiente a Pt [2 $\theta$ : 39,8° (1 100); JCPDS 4-802]. Esto significa que las especies de Pt están dispersas. Inclusive en el micro-reactor que fue impregnado y evaluado en forma sucesiva con cantidades crecientes de Pt, Pt(3)/ZIF-8/AIMR SUC. (He), se observan agudas las señales del MOF, y no se observa la de Pt. Esto en definitiva demuestra la validez de la utilización de la fase del MOF crecida sobre el sustrato de aluminio como soporte de especies de Pt, activas y estables, en el micro-reactor.

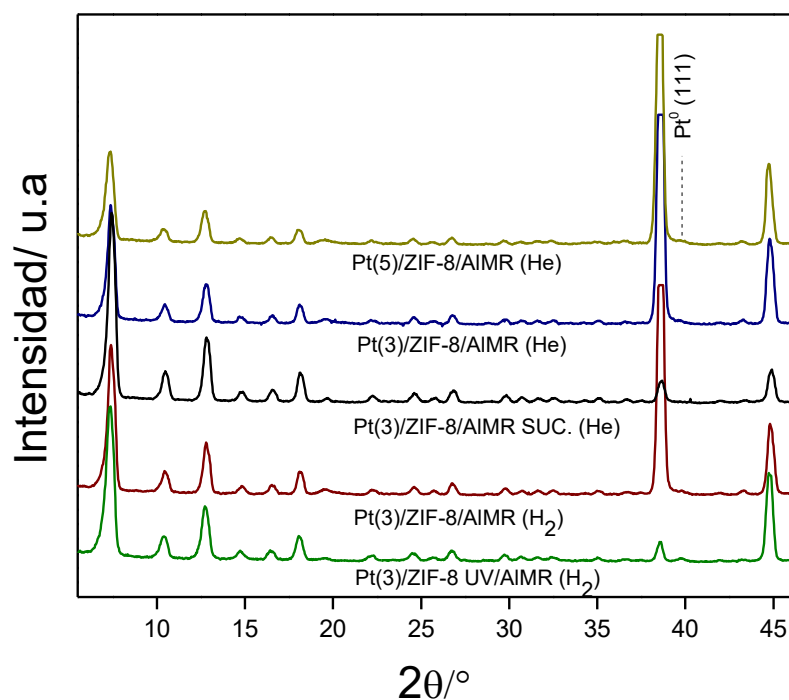


Figura 9. XRD de muestras de Pt-ZIF-8/Al luego de los ensayos catalíticos.

#### 4. Conclusiones parciales

La modificación de un sustrato de aluminio mediante un pretratamiento con una solución de HCl al 5% por 30 min permite obtener, en forma repetitiva, el desarrollo de una fase de ZIF-8 sobre éste. Dicho pretratamiento, ocasiona una estructura superficial del sustrato altamente porosa, pero además se desarrolla una fase conteniendo aluminio y alta concentración de oxígeno y cloro, probablemente oxiclورو de aluminio. La modificación morfológica y química de la superficie, ocasiona que solamente en este caso se pueda desarrollar una película de cristales de ZIF-8 mediante tratamiento solvotérmico. Las películas crecidas fueron continuas, cubrieron toda la superficie de los microcanales de aluminio, presentaron elevada estabilidad mecánica y se mostraron como una capa compacta de cristales del MOF en la interfase con el sustrato.

Las películas de ZIF-8/Aluminio fueron impregnadas con soluciones de precursores de Pt, seguido de tratamientos de reducción, obteniéndose micro-reactores de Pt/ZIF-8/Aluminio. Todos los sistemas ensayados presentaron una buena respuesta catalítica, encontrándose que los tratamientos de reducción con Helio o con Hidrógeno presentan pocas diferencias. Se advierte una leve mejora en el micro-reactor pretratado con UV previo a la impregnación, probablemente por grupos terminales de desconexión en los cristales que estabilizarían mejor las especies de dispersas de platino. También, resultó con un mejor desempeño el micro-reactor obtenido en impregnaciones sucesivas, probablemente debido a una mayor dispersión de los precursores por la incorporación secuencial de pequeñas cantidades del metal seguido de su reducción. Los sistemas de micro-reactores Pt/ZIF-8/Aluminio demuestran que películas de este MOF permiten soportar especies de Pt que son activas y estables en la reacción de oxidación de CO y que además, muestran integridad estructural y especies de Pt dispersas luego de la evaluación catalítica.

Por último, se debe decir que estos sistemas de películas de MOF soportadas en sustratos de aluminio, como también en sustratos de cobre (Capítulo 4), podrían ser evaluados en otras configuraciones. Por ejemplo, como micro-reactores de láminas planas apiladas con pasos de flujo tipo *slit* angosto, de orden micrométrico. También, configurando láminas planas con recubrimientos catalíticos del MOF, separadas entre sí mediante láminas micro-plegadas de un sustrato inerte.

## 5. Bibliografía

- [1] H. Kaesche., *Corrosion of metal. Physicochemical Principles and Current Problems*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003.
- [2] N. N. Earnshaw, *Chemistry of the elements*, Butterworth-Heinemann, 1997.
- [3] C. Leygraf and T. Graede, *Atmospheric corrosion*. Inc. New York, 2000.
- [4] Aluminum Chloride Oxide (AlClO): [pubchem.ncbi.nlm.nih.gov](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov).
- [5] N. Reddy *et al.*, "XPS study of sputtered alumina thin films," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 7, pp. 11099–11107, 2014.
- [6] J.F. Fernández-Bertrán, L. Castellanos-Serra, H.Y. Madeira, E. Reguera, Proton Transfer in Solid State: "Mechanochemical Reactions of Imidazole with Metallic Oxides" *J. Solid State Chem.* vol. 147, pp. 561–564, 1999.
- [7] J. O. Hernandez and E. A. Choren, "Thermal stability of some platinum complexes," *Thermochim. Acta*, vol. 71, no. 3, pp. 265–272, 1983.

# CAPÍTULO 7

## Conclusiones finales

En esta Tesis se logró investigar la síntesis y utilización de películas de la red metal-orgánica (MOF), de la familia de los Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIF-8) crecidas sobre sustratos metálicos de alta conductividad térmica, como un nuevo material de dispersión de fases activas para utilizar en reacciones catalíticas sólido-gas, tomando la reacción de oxidación de CO como modelo de estudio. Para desarrollar el estudio se concretaron etapas de investigación que fueron desde el análisis de las interacciones entre sustratos, solventes y reactivos para lograr el crecimiento de las películas, el desarrollo de una metodología para obtener unidades de microcanales con recubrimientos de ZIF-8, el desarrollo de un módulo micro-reactor y la activación y ensayo catalítico de las unidades con películas del MOF.

En primer lugar se investigó el crecimiento de películas de ZIF-8 sobre diversos sustratos, identificando y analizando variables preparativas que tienen incidencia en las cualidades finales y en la interacción sustrato-solvente-reactivos. La modificación de los protocolos de síntesis y el conocimiento de esas variables posibilitó la optimización de síntesis de películas de ZIF-8 en láminas de cobre. Se analizaron protocolos de síntesis basados en agua, dimetilformamida (DMF) y metanol sobre diversos sustratos. En sustratos basados en cobre empleando DMF no se desarrolló la película de ZIF-8, mientras que se favoreció la formación de óxido de cinc. Por otra parte, empleando agua como solvente se inhibió el crecimiento de ZnO, aunque no se vio favorecido el crecimiento de ZIF-8. Por el contrario, empleando metanol y con el agregado de acetato como aditivo, las interacciones sustrato-precusores se vieron favorecidas conduciendo al desarrollo de una película continua, adherente y uniforme sobre sustratos de cobre. Esto evidencia la fuerte incidencia que tiene en el crecimiento mediante síntesis secundaria, las interacciones establecidas entre el solvente, la superficie del sustrato y los reactivos. Mediante síntesis secundaria se pudieron

obtener películas continuas de ZIF-8 que cubrieron total y uniformemente sustratos de cobre, y exhibieron orientaciones cristalográficas preferenciales en los planos (110) y (211). Además, presentaron buena estabilidad mecánica, permaneciendo fuertemente ancladas al sustrato y estabilidad térmica, conservando sus características físico-químicas hasta aproximadamente los 350 °C.

Se lograron obtener sustratos de láminas de cobre con micro-canales que mostraron uniformidad en sus dimensiones características, con diámetros hidráulicos de aproximadamente 200  $\mu\text{m}$ , mediante un método simple de micro-plegado. Posteriormente, sobre estos micro-canales fue posible obtener películas homogéneas de ZIF-8 de unos pocos micrómetros de espesor, mediante el método de síntesis directa. La generación de una superficie nanoestructurada a causa del micro-plegado del sustrato proporcionó una alta densidad de sitios de nucleación para el MOF, generando un crecimiento uniforme y estable de cristales en forma de película que cubrió completamente los micro-canales. Posteriormente, las películas se funcionalizaron con especies de plata mediante impregnación con soluciones de plata y luego se ensayaron en un micro-reactor para la reacción de oxidación del CO. Dicho micro-reactor fue diseñado y construido para esta Tesis y permitió la adecuada caracterización catalítica de los sistemas. La actividad de los micro-reactores Ag/ZIF-8/Cobre fue consecuencia del hecho de que las películas ZIF-8 permiten una alta dispersión de las especies activas de cobre y/o cobre-plata, actuando como soporte y evitando su sinterización. Este comportamiento catalítico se verificó sin un cambio notable de la estructura de la película metal-orgánica durante la reacción.

Un estudio detallado de las cualidades fisicoquímicas de los micro-reactores post-reacción demuestran que el tratamiento de activación en las películas con radiación UV produce una leve pérdida de cristalinidad del MOF, que se debe a la generación de desórdenes moleculares y ruptura de algunos enlaces de la estructura. Un detallado análisis de XPS permitió discernir la naturaleza y cantidad de las especies superficiales en las películas, determinándose que el MOF posee oxígenos en la superficie de los cristales, asociados a oxhidrilos y que las desconexiones y desórdenes en los enlaces producidos, generan una hidroxilación de la superficie de los cristales del MOF, probablemente como especies terminales tipo Zn-OH. La generación de estos defectos no afectaron la estructura base del MOF y abren una nueva posibilidad de

generar terminaciones que pueden tener implicancia en la funcionalización de las películas. Los estudios de estabilidad en atmósfera de reacción periodos prolongados de los micro-reactores basados en ZIF-8 mostraron el mantenimiento de las cualidades de dichas películas por más de 24 h de reacción a temperaturas de 250 °C. Estos resultados muestran la factibilidad del empleo de películas de este MOF crecidas en sustratos de cobre como soportes de especies activas en micro-reactores para una reacción heterogénea sólido-gas.

Finalmente, se logró el desarrollo de crecimientos uniformes y estables de ZIF-8 en sustratos de aluminio con microcanales que fueron optimizados en su química y estructura superficial. Se demostró que tratamientos en soluciones diluidas de ácido clorhídrico ocasionan una modificación morfológica y química de la superficie, que permite el crecimiento de una película de cristales de ZIF-8, debido a la generación de una estructura superficial del sustrato altamente porosa y el desarrollo de una fase oxiclorada, probablemente oxiclورو de aluminio. Las películas de ZIF-8/Aluminio se lograron desarrollar en forma continua, sobre toda la superficie de los microcanales y con una elevada estabilidad mecánica. Este nuevo sistema fue activado con especies de platino y los micro-reactores de Pt/ZIF-8/Aluminio presentaron una buena respuesta catalítica en la oxidación de CO, encontrándose mejores resultados cuando la película de MOF se pretrata con UV previo a la impregnación y cuando ésta se impregna en etapas sucesivas de impregnación-reducción. Esto demostró que películas de este MOF permiten dispersar especies de Pt activas y estables en la reacción de oxidación de CO y que además, también muestran integridad estructural luego de la evaluación catalítica en el micro-reactor.

Si bien los ensayos catalíticos se efectuaron en una reacción test, focalizando los estudios principalmente en la fisicoquímica y el comportamiento de las películas de este nuevo tipo de material en una aplicación de catálisis heterogénea, los resultados permiten plantear una potencial utilización en otras reacciones. Debe remarcarse que estos materiales no son apropiados para procesos exigentes, como el procesamiento de hidrocarburos, pero sí resultan promisorios para reacciones que se lleven a cabo a temperaturas moderadas, como por ejemplo en química fina o también en la oxidación preferencial de CO en corrientes ricas en H<sub>2</sub> (COProx).

## Perspectivas futuras

Los estudios llevados a cabo en esta Tesis sobre diversos aspectos de películas de ZIF-8, dejaron algunos puntos que son interesantes de desarrollar en futuras investigaciones. Algunos de ellos son:

- a) Una dificultad que se divisó fue la funcionalización de las cavidades del ZIF-8 con nanopartículas. Se presentan problemas de hidrofobicidad en la etapa de impregnación del MOF con lo cual se puede plantear, por ejemplo, una modificación de post-funcionalización de la película o recurrir a estrategias de infiltración de precursores organometálicos en fase vapor [1]. Luego, también se requieren más estudios de la etapa del tratamiento de activación o descomposición del precursor. En este sentido, otro método no térmico interesante para aplicar en las películas es la reducción por plasma, que ha sido empleado en soportes inorgánicos [2].
- b) En relación con el punto anterior, surgió también no sólo a partir de los estudios de esta Tesis, sino de la literatura del tema, la dificultad de determinar las cualidades de las nanopartículas metálicas u óxidos dispersos en la red, como por ejemplo su tamaño y si se encuentran o no en el interior de las cavidades. En este sentido, es dificultoso emplear técnicas habituales, como  $H_2$ -TPR, Laser Raman y según autores reconocidos [3] ni siquiera técnicas que han venido siendo empleadas como TEM, debido a que se destruye la red del MOF. De los estudios realizados, surge como propuesta analizar las especies metálicas indirectamente, mediante moléculas sonda como por ejemplo por CO-FTIR, Desorción a temperatura programada (TPD) o termogravimetría (TGA) a bajas temperaturas de gases sonda como NO o  $CO_2$ .
- c) En ensayos realizados de caracterización con molécula sonda, se pueden derivar también interesantes aplicaciones no catalíticas de las películas de ZIF-8 desarrolladas sobre los sustratos metálicos. Por ejemplo, se efectuaron ensayos preliminares de NO-TPD (Fig. AI-12, Anexo I), con los que no sólo se pueden investigar aspectos relacionados con cambios en la estructura del MOF sometido a

pretratamientos, sino también en el sentido aplicado de la captura (adsorción) y desorción de una molécula de interés medioambiental como es el óxido nítrico.

- d) Dentro de las estrategias de modificación de los cristales en las películas, apareció con gran potencial el de tratamiento con UV. Éste, podría mejorar aspectos de interacción con precursores de especies activas que permita un mejor anclaje en los cristales. Por ejemplo, se pueden investigar métodos de impregnación húmeda de precursores en películas tratadas con UV. También, se comprobó que dicho tratamiento altera la fisicoquímica de los cristales, modificando sus cualidades de adsorción (Anexo I). Puede ser interesante analizar diferentes tiempos de exposición a UV como también empleo de radiación de otras frecuencias.
- e) Los estudios del sistema Ag/ZIF-8/Aluminio indicaron una aparente inactividad de las especies de plata y en este sentido se propone comparar la actividad con otras películas conteniendo una carga similar de plata como Ag/SiO<sub>2</sub>, Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se han reportado datos de actividad (pero sin discutir este aspecto) de metales nobles depositados en cristales de este MOF, como Au/ZIF-8 [4], que normalmente son muy activos en otros soportes como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o zeolitas.
- f) Se plantea también la elucidación final del verdadero rol catalítico del conjunto Ag-Cu, resultado de la técnica de preparación de las películas de ZIF-8 sobre láminas de Cu, sobre las que se soporta Ag.
- g) Los resultados de crecimiento del MOF en sustratos de aluminio, requieren expandir los estudios en este punto. Ello involucra determinar con mayor precisión la naturaleza de la fase clorada formada y su efecto en el desarrollo de la película del MOF, lo cual podría abordarse por ejemplo analizando los sustratos tratados mediante IR en la región de estiramientos Al-O (1094 cm<sup>-1</sup>) y Al-Cl (490 cm<sup>-1</sup>) [5]. También se propone analizar la evolución de la nucleación de cristales del MOF en las primeras etapas (ej. 1 h de síntesis) en el sustrato pretratado.
- h) Sería necesario confirmar el anclaje de especies 2-metilimidazol (Mim) en la superficie del sustrato tratado. Esto también se podría indagar por espectroscopía IR y también sometiendo el sustrato a contacto con Mim y luego efectuando síntesis en mezclas de reacción sin contener este reactivo.



- i) Por último, algunos aspectos permitirían un mayor desarrollo, como un estudio cinético más profundo o el estudio de la microporosidad de estos materiales y su relación con los tratamientos efectuados.

[1]. M. Zhang, Y. Gao, C. Li, and C. Liang, "Chemical vapor deposition of Pd(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) for the synthesis of reusable Pd@ZIF-8 catalysts for the Suzuki coupling reaction," *Chinese J. Catal.*, vol. 36, pp. 588–594, 2015.

[2]. C. J. Liu, K. Yu, Y. P. Zhang, X. Zhu, F. He, and B. Eliasson, "Characterization of plasma treated Pd/HZSM-5 catalyst for methane combustion," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 47, no. 2, pp. 95–100, 2004.

[3]. R. J. Houk, B.W. Jacobs, F. El Gabaly, N.N. Chang, A.A. Talin, D.D. Graham, S.D. House, I.M. Robertson, M.D. Allendorf, "Silver cluster formation, dynamics and chemistry in Metal-Organic Frameworks, *Nano Lett.* Vol. 9, Nº 10, pp. 3413-3418, 2009.

[4]. H. Jiang *et al.*, "Au/ZIF-8: CO Oxidation over Gold Nanoparticles Deposited to Metal - Organic Framework," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 2, pp. 11302–11303, 2009.

[5]. NIST database (<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C13596117&Mask=800>).

# ANEXO I

Figura AI-1. XRD de materiales obtenidos tras síntesis en diversos sustratos empleando protocolos basados en agua o DMF.

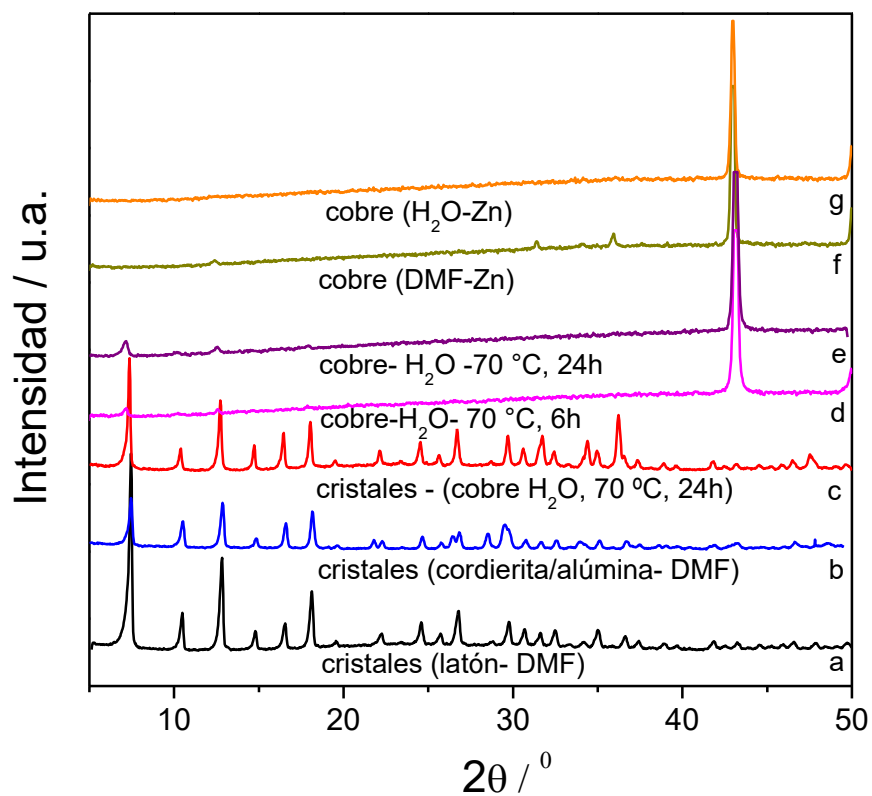


Figura AI-2. Esquema de un cristal de ZIF-8 con morfología dodecaédrica.  
(Los puntos en blanco simbolizan ejes cristalográficos perpendiculares al plano de la hoja)

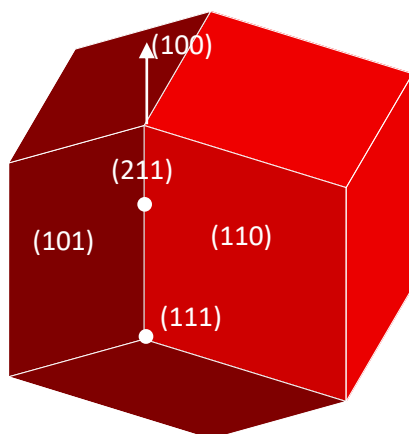


Figura AI-3. EDS de películas de ZIF-8 sintetizadas con protocolos basados en DMF o agua.

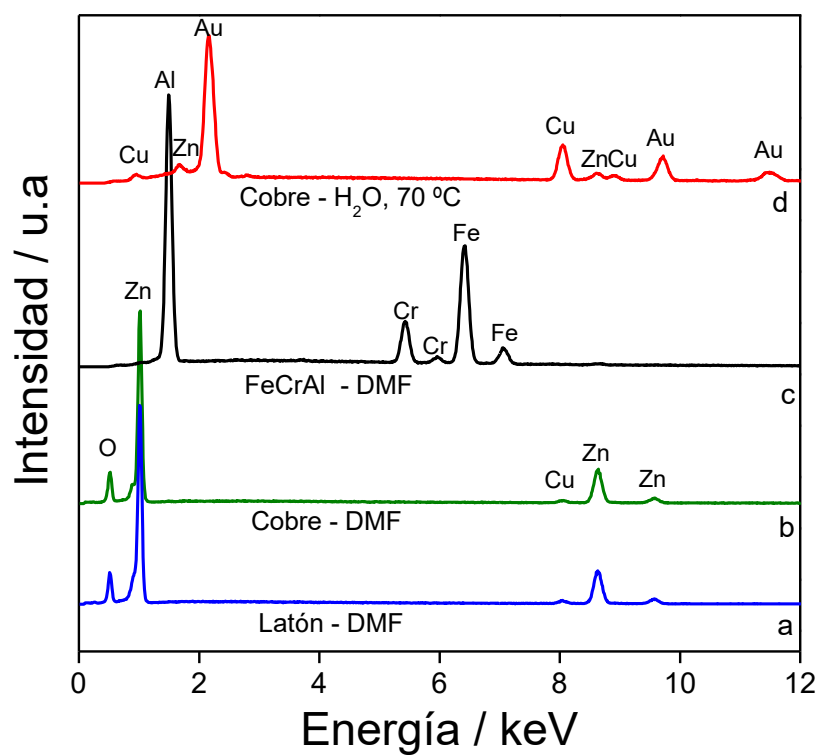


Figura AI-4. Imagen SEM de sustrato de Cu sometido a síntesis empleando una proporción molar de Zn:Ac:Mim= 1:1:2.

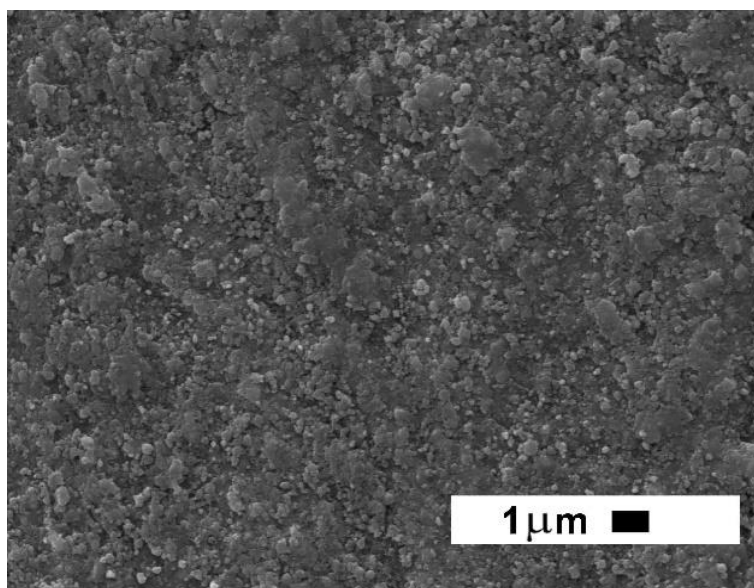


Figura AI-5. Imagen SEM de sustrato de Cu micro-plegado sometido a 1h de síntesis directa.

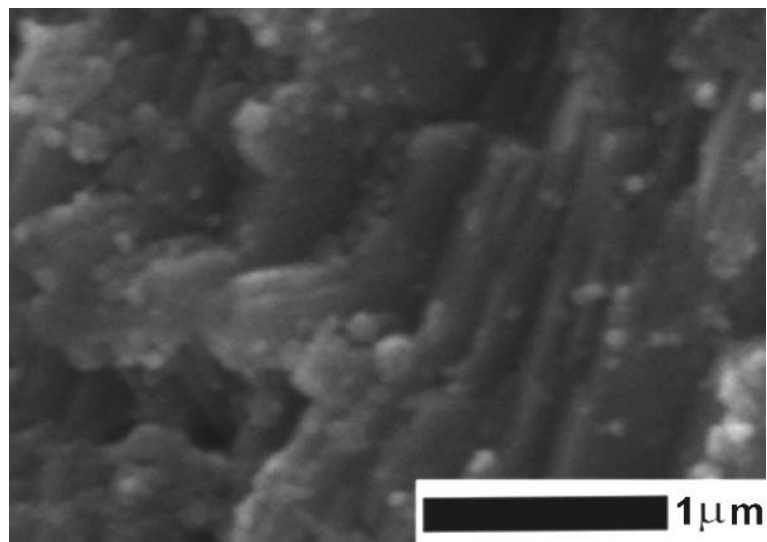


Figura AI-6. Análisis EDS de sección transversal en película de ZIF-8 crecida en micro-canales de Cu. a) Escaneo lineal de Cu, b) Espectro de la zona superior de la película, c) Espectro de la zona inferior de la película.

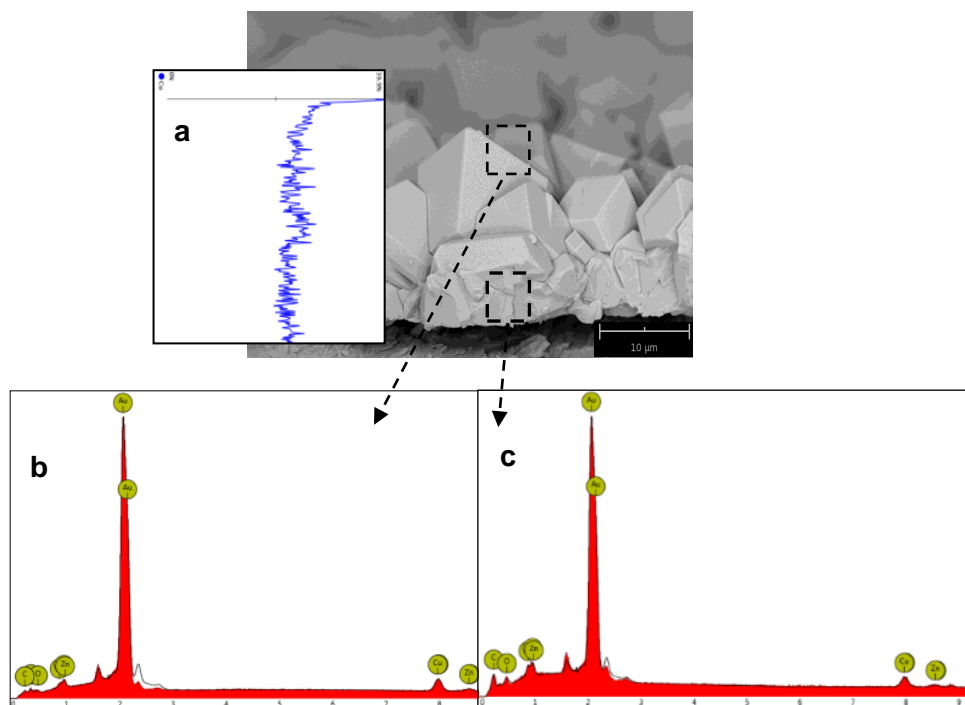


Figura AI-7. Imagen SEM de cristales en la película Ag(1,0)UV/ZIF-8/MR, mostrando sectores de acumulaciones de Ag.

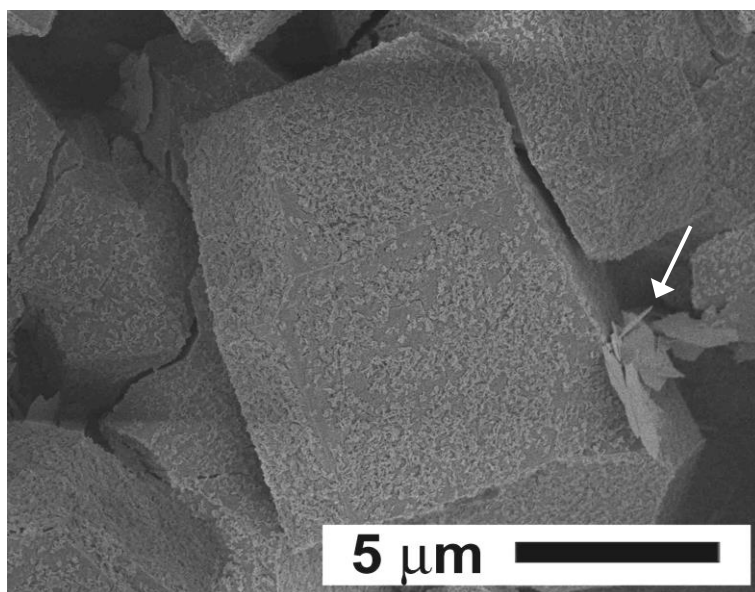


Figura AI-85. XRD de lámina de Cu impregnada con solución etanólica de AgNO<sub>3</sub>.

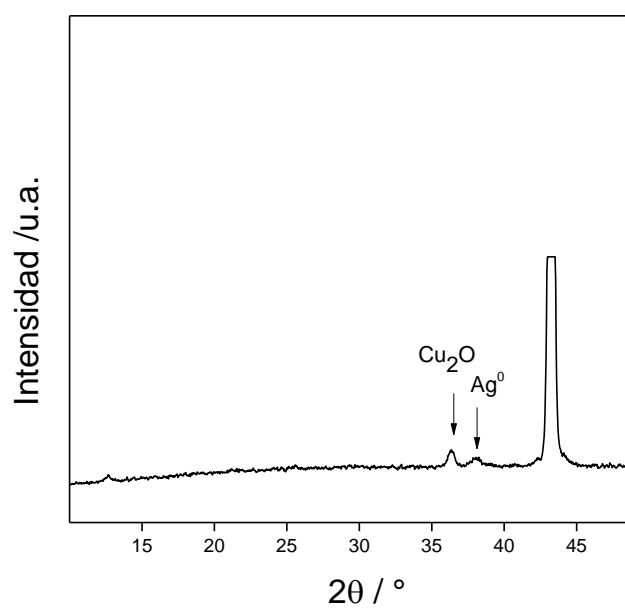


Figura AI-9. Análisis EDS puntuales y mapeo en lámina de aluminio plegada sin pretratar

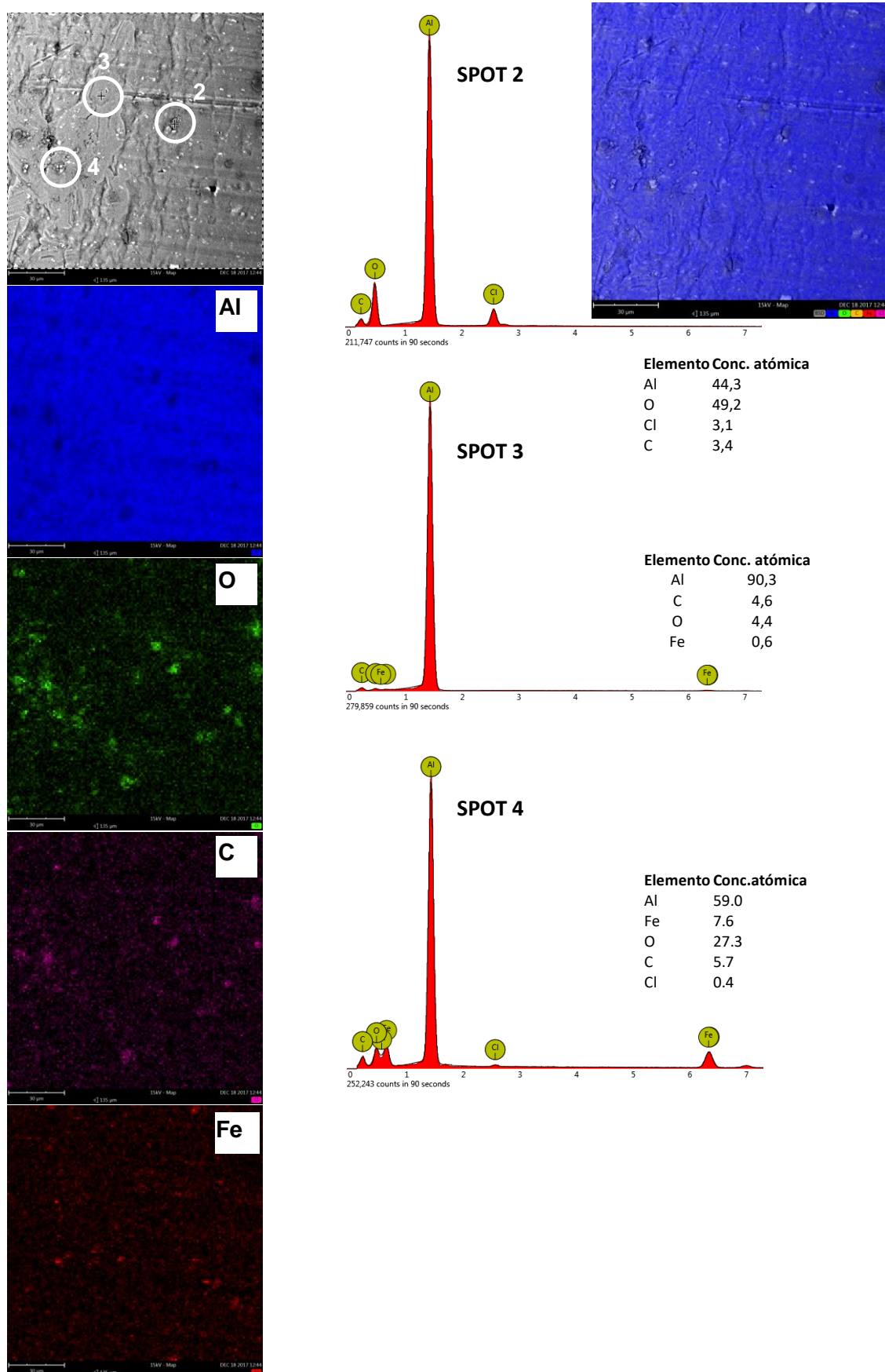


Figura AI-10. Análisis EDS puntuales y mapeo en lámina de aluminio con tratamiento básico

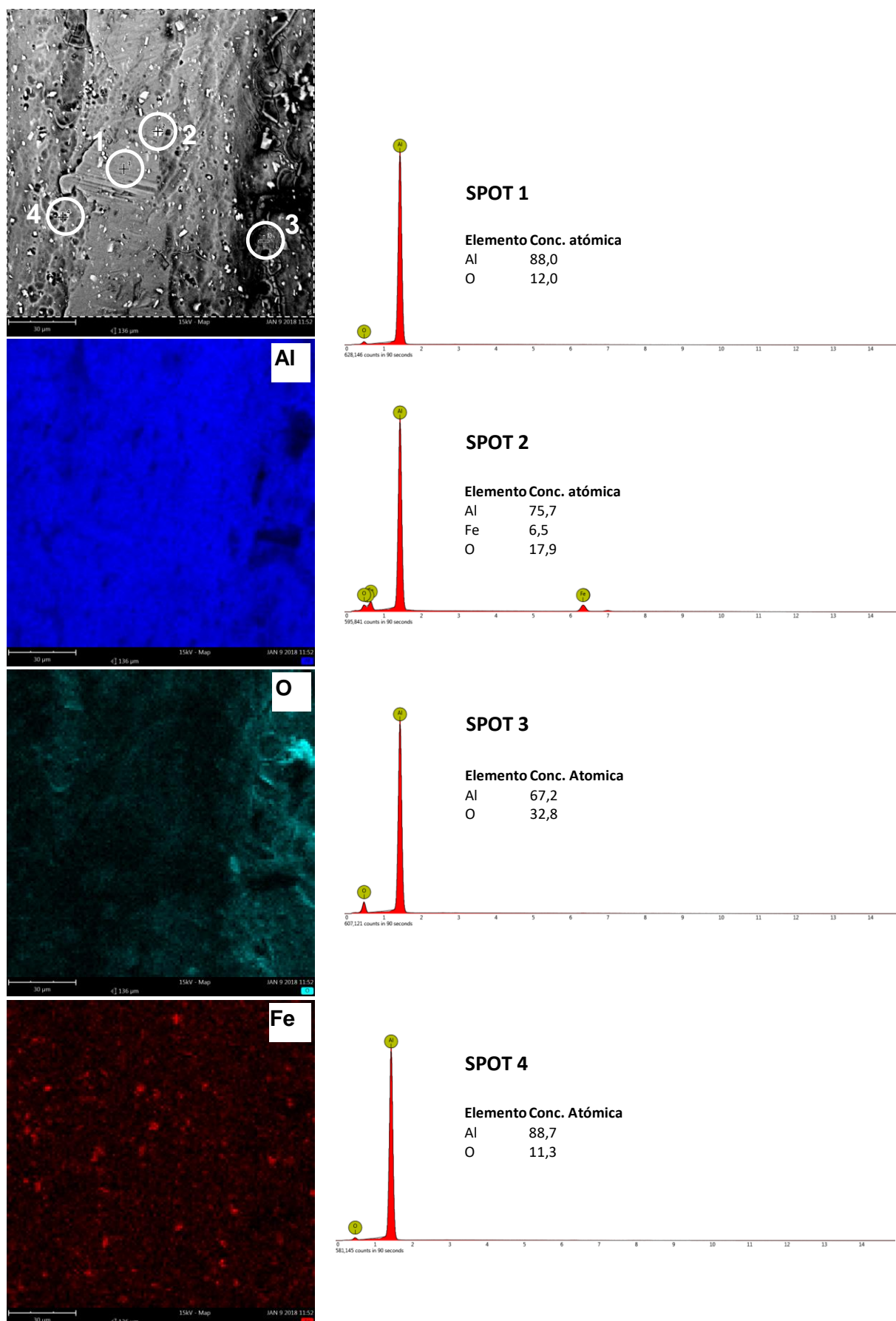




Figura AI-11. Análisis EDS puntuales y mapeo en lámina de aluminio tratada con HCl 15 min

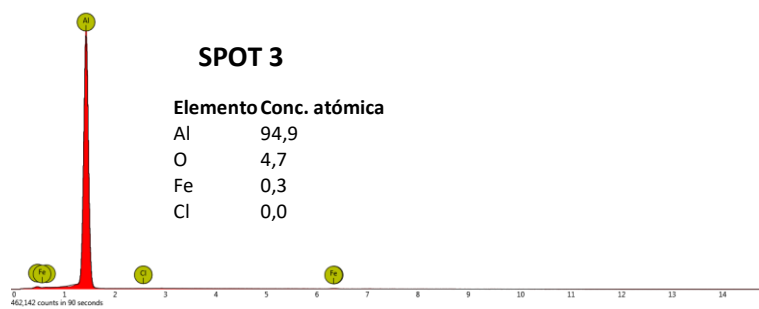
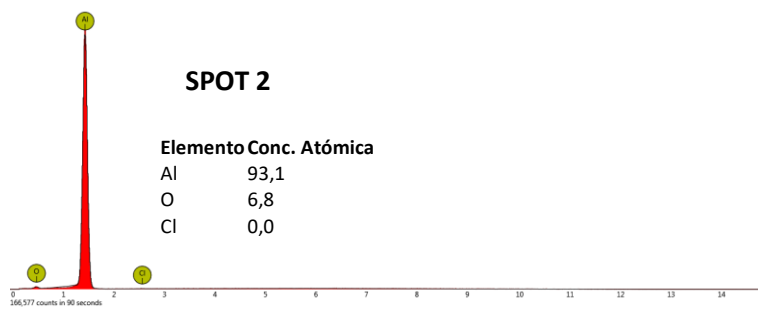
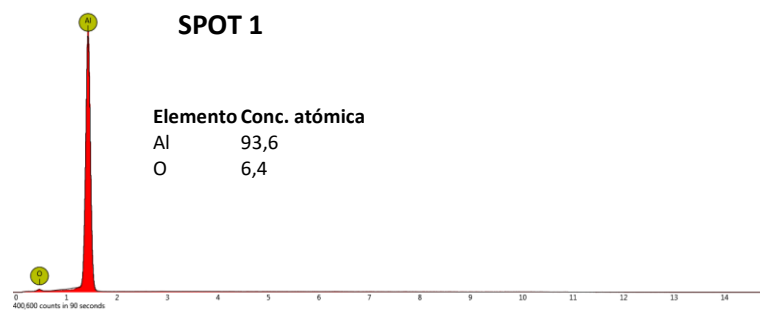
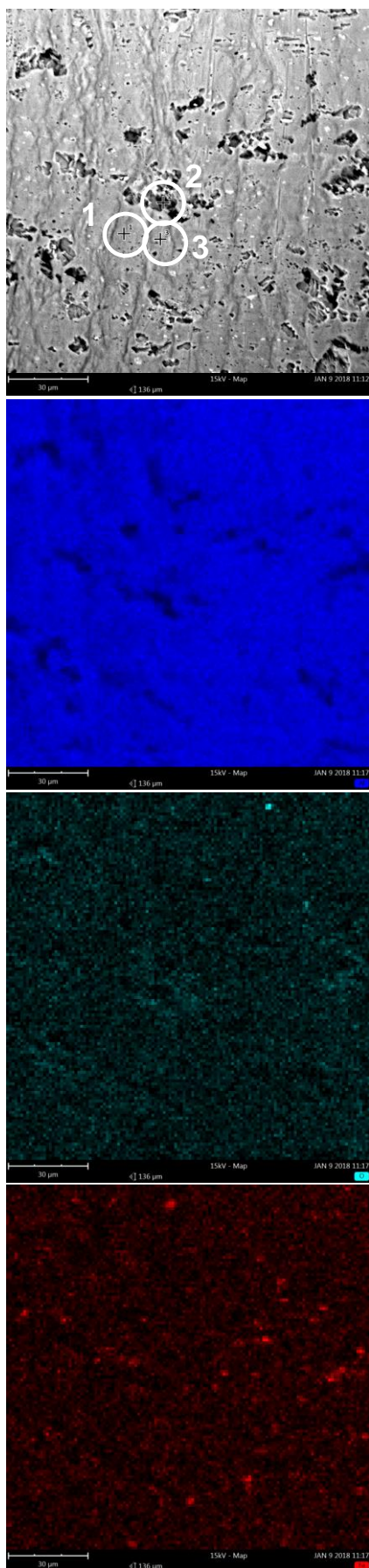
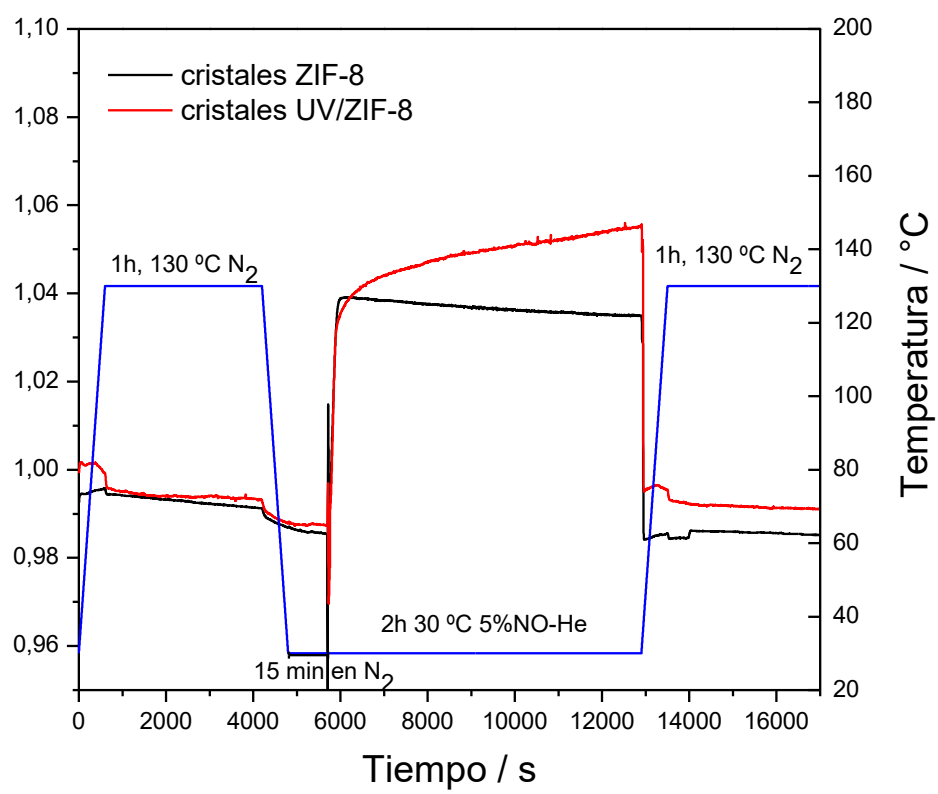




Figura AI-12. TGA de NO sobre cristales de ZIF-8 con y sin tratamiento UV



## ANEXO II

### AII-1. Cálculo del N° de Reynolds para el flujo de reactivos en el micro-reactor:

Se realiza una estimación asemejando el flujo de gases a un flujo de aire a 200 °C con una densidad ( $\rho$ ) de 0,746 kg/m<sup>3</sup> y una viscosidad dinámica ( $\mu$ ) de 2,57\*10<sup>-5</sup> kg\*m/s.

Se considera un caudal de 30 cm<sup>3</sup>/min y que en el módulo del micro-reactor se colocan 2 unidades catalíticas conteniendo 54 canales cada una. La velocidad del fluido se calculó con la relación del caudal sobre superficie transversal expuesta. Para ello, se estima la sección de cada canal como el diámetro hidráulico ( $D_h$ ), que es una dimensión característica con un valor de alrededor de 201  $\mu$ m.

$$Re = \frac{\rho v_s D_h}{\mu}$$

$$Re = \frac{7,46 \times 10^{-4} \frac{gr}{cm^3} * 14,3 \frac{cm}{s} * 0,0201 cm}{2,57 \times 10^{-4} \frac{gr}{s cm}} = 0,83$$

Donde para el flujo de un fluido en un sistema de canales se tienen los siguientes valores de Re [1]:

- Re < 500 flujo laminar
- 500 < Re < 12500 flujo de transición
- Re > 12500 flujo turbulento

[1] G. Sotelo, *Hidráulica de canales*, 1 st. UNAM, Mexico, 2002.

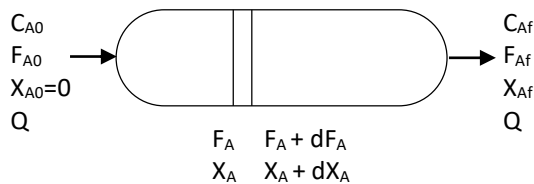
## AII-2. Cálculo del cubrimiento de MOF en las láminas de cobre:

Para estimar la masa de ZIF-8 (m) desarrollada sobre el sustrato de cobre, se determinó el espesor promedio de una película en una imagen SEM en corte transversal, siendo  $(1,4 \times 10^{-3} \text{ cm})$ . Con el dato de la densidad de los cristales de ZIF-8 ( $0,35 \text{ g/cm}^3$ ) y de la superficie del sustrato (ss) ( $5 \text{ cm}^2$ ), se estimó el valor del cubrimiento:

$$\text{Cubrimiento} \frac{m}{ss} = \frac{1,4 \times 10^{-3} \text{ cm} * 350 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^3} * 5 \text{ cm}^2}{5 \text{ cm}^2} = 0,5 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}$$

## AII-3. Estimación de velocidades de reacción, constantes cinéticas y energía de activación:

Balance de masa para un reactor flujo pistón. Para un reactivo A, se tiene:



$C_A$ = Concentración [ $\text{mol/cm}^3$ ]

$F_A$ = caudal molar [ $\text{mol/s}$ ]

$X_A$ = Conversión

$Q$ = caudal volumétrico [ $\text{cm}^3/\text{s}$ ]

$(\text{Entrada}) - (\text{Salida}) - (\text{Consumo por reacción}) = 0$

$(F_A) - (F_A + dF_A) - (-R_A dW) = 0$

$dF_A = R_A dW$

$F_A = F_{A0} (1 - X_A)$

$- F_{A0} dX_A = R_A dW$

$dF_A = -F_{A0} dX_A$

Para un reactor diferencial, se puede realizar la aproximación:

$$-R_A = F_{A0} \frac{dX_A}{dW} \cong F_{A0} \frac{\Delta X_A}{\Delta W} \cong F_{A0} \frac{\Delta X_A}{W} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{tiempo} * \text{gr cat}} \right]$$

Cálculo de constante de reacción (k)

Expresión de velocidad de reacción de 1<sup>er</sup> orden (modelo ley de potencia):  $r = k C_{A0} (1 - X_{A0})$

Reemplazando la expresión de velocidad de reacción:

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int \frac{dX_A}{-R_A}$$

Se llega a la expresión de k:

$$k = \frac{\ln(1 - X_A)}{W/F_{A0}}$$

Y con la ecuación de Arrhenius:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Linealizando  $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$  y graficando  $\ln \left[ \frac{\ln(1 - X_A)}{W/F_{A0}} \right]$  vs  $\frac{1}{T}$  se obtiene el valor de  $E_a$

1/T * 1000 [1/K]	Ln K (W <sub>AG</sub> )
2,36	4,71
2,31	4,98
2,28	5,15
2,28	5,25
2,26	5,25
2,23	5,88
2,20	5,9
2,18	6,03
2,16	6,10
2,14	6,51
2,11	6,72

#### AII-4. Estimación de parámetros cinéticos considerando el Cobre en película de ZIF-8

Espesor de la película de ZIF-8 calculada por SEM:  $1,4 \text{ E}^{-3} \text{ cm}$

Densidad cristales de ZIF-8:  $350 \text{ mg/cm}^3$

Área sustrato:  $2 \times 2,5 = 5 \text{ cm}^2$

PM UF ZIF-8=  $227,4 \text{ gr/mol}$

Masa ZIF en un lado del sustrato:  $1,4\text{E-}3 \text{ cm} \times 350 \text{ mg/cm}^3 \times 5 \text{ cm}^2 = 2,45 \text{ mg}$

Mg de Zn en un lado del sustrato:  $(65,4 \text{ mg Zn}/227,4 \text{ mg ZIF}) \times 2,45 \text{ mg ZIF} = 0,7 \text{ mg Zn}$

*Cantidad de cobre según datos XPS:*

- **Ag (0,5)ZIF-8/MR:** 0,13 Zn; 0,03 Cu

$(0,03 \text{ Cu}/0,13 \text{ Zn}) \times 0,7 \text{ mg Zn} = 0,16 \text{ mg Cu}$

0,32 mg Cu por placa; 0,64 mg Cu en 2 placas

- **Ag (1,0) ZIF-8/MR:** 0,12 Zn; 0,12 Cu

$(0,12 \text{ Cu}/0,12 \text{ Zn}) \times 0,7 \text{ mg Zn} = 0,7 \text{ mg Cu}$

1,4 mg Cu por placa; 2,8 mg Cu en 2 placas

- **Ag (1,5) ZIF-8/MR:** 0,15 Zn; 0,12 Cu

$(0,12 \text{ Cu}/0,15 \text{ Zn}) \times 0,7 \text{ mg Zn} = 0,56 \text{ mg Cu}$

1,12 mg Cu por placa; 2,24 mg Cu en 2 placas

*Velocidades de reacción para X CO (T= 200 °C):*

Catalizador	Velocidad (mol/gr cat*s)
Ag (0,5) ZIF-8/MR:	$2,8 \times 10^{-5}$
Ag (1,0) ZIF-8/MR:	$4,4 \times 10^{-5}$
Ag (1,5) ZIF-8/MR	$3,0 \times 10^{-5}$

La estimación de la Ea en este caso, dio similar a la obtenida con plata  $\sim 16 \text{ Kcal/mol}$ .